VI.

PRACE
Centralnego Laboratoryum Cukrowniczego
w roku 1909.

PODAŁ

Dr. Leon Nowakowski.

WARSZAWA.
Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3.
—
1910.

PRACE

Centralnego Laboratoryum Cukrowniczego

w roku 1909.

PODAŁ

Dr. Leon Nowakowski.

WARSZAWA.
Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3.

1910.

SPIS RZECZY.

Analiza przetworów cukrowych.

Podał **Dr, L. Nowakowski.**

Wobec projektów Ministeryum Skarbu zwracania akcyzy od cukru, znajdującego się w przetworach cukrowych eksportowanych, o których to projektach pisałem w Nr. 48 i 49 Gazety Cukrowniczej, jest rzeczą na czasie zapoznać się z literaturą, omawiającą metody analityczne oznaczania cukru w rzeczonych towarach, gdyż podług analizy zwraca się akcyzę od cukru. Jak już wspominałem w artykule: „Przegląd prawodawstwa europejskiego w sprawie eksportu przetworów cukrowych", nasze prawodawstwo ma wzorować się na prawodawstwie niemieckiem, również i metody analityczne oznaczania cukru mają być przyjęte z Niemiec. Uważam więc za rzecz ważną zapoznanie się z temi metodami, skontrolowanie, czy nadają się one do naszych lub rosyjskich specyalności przemysłu cukierniczego i poczynienie niektórych uwag, jakie się nasuną przy roztrząsaniu tej sprawy.

Jak to wszystkim cukrownikom wiadomo, oznaczanie polaryzacyi bezpośredniej jest rzeczą łatwą i prostą, o ile mamy do czynienia z ciałami, które, oprócz cukru, nie zawierają innych ciał optycznie czynnych. W takich wypadkach komplikacyi przy stosowaniu metod analitycznych cukrowniczych przewidywać nie należy.

Na zasadzie szeregu analiz, wykonanych w Centralnem Laboratoryum Cukrowniczem, o których mowa będzie niżej, z góry można powiedzieć, że niemal wszystkie produkty cukiernicze, z nielicznymi wyjątkami, dają się szybko ważyć,

klarują się dobrze umiarkowanemi ilościami octanu ołowiu, dają przesącze łatwo się polaryzujące i wogóle w metodzie niema nic, coby powodowało specyalne trudności.

Trudności te występują w całej pełni, jeżeli do produktu dodano syropu kartoflanego, wzmagają się zaś jeszcze bardziej, jeżeli mieszaninę cukru z syropem kartoflanym wystawiono na działanie wyższej temperatury, jak to ma miejsce przy fabrykacyi karmelków. W takich wypadkach oznaczenie właściwej ilości cukru nie jest dokładne.

Jedyną racyonalną metodą oznaczania cukru wobec syropu kartoflanego jest metoda fermentacyjna. Metoda ta jest jednakże bardzo uciążliwa, a niekiedy nie daje rezultatów. Polega ona na własności dekstryny i dekstrozy (syropu kartoflanego) fermentowania do kwasu węglowego i alkoholu i obojętności cukru wobec tego procesu. Metoda jest następująca:

10%-wy roztwór cukrowy w ilości 100 cm^3 w kolbce Erlenmayera, używanej do oznaczeń siły drożdży, zadaje się 20 *g* świeżych szlamowanych drożdży; po 24 godzinach działania w temperaturze 30° C., zadaje się ponownie 20 *g* drożdży, poczem po ponownych 24 godzinach zadaje się po raz trzeci takąż porcyą drożdży i pozostawia się po raz trzeci na 24 godzin. W ciągu tego czasu syrop kartoflany sfermentuje, pozostaje zaś cukier. Z różnicy wagi przed i po fermentacyi otrzymujemy ilość CO_2. Jeżeli ilość tę pomnożymy przez 2,15, to otrzymamy ilość syropu kartoflanego, podaną jako dekstroza.

Przy stosowaniu tej metody zachodzą trudności, jeżeli w analizowanym produkcie znajduje się środek konserwujący; wtedy fermentacya przebiega bardzo wolno. Również niepewne są rezultaty, jeżeli w analizowanym produkcie znajduje się cukier przemieniony, lub też jeżeli w drożdżach znajduje się inwertyna. Wtedy cukier przemieniony fermentuje i zwiększa zawartość syropu kartoflanego.

Dla tych więc przyczyn, jak również dla zbyt długo trwającej analizy, instrukcya niemiecka każe oznaczać cukier w mieszaninie z syropem kartoflanym metodą inwersyjną i stosować przytem do wyliczenia cukru wzór Clerget'a.

Metoda ta opiera się na twierdzeniu, że pod wpływem kwasu solnego, użytego w dawce, stosowanej zwykle przy metodzie inwersyjnej, syrop kartoflany (czyli dekstryna + dekstroza) nie rozkłada się i nie zmienia swych własności optycznych. Wzór więc Clergeta, który uwzględnia zmianę własności optycznych po inwersyi jedynie cukru, powinien wykazać tylko cukier krystaliczny, o ile w analizowanym produkcie niema innych optycznie czynnych ciał, na które oddziaływa kwas solny.

Metody niemieckie niewiele odbiegają od ogólnie znanych metod analitycznych cukrowniczych, różnią się jednak w pewnych szczegółach.

W celu sprawdzenia użyteczności metod niemieckich dla analizy produktów cukierniczych naszych i rosyjskich, wykonano szereg analiz. Przetwory cukiernicze do analizy kupowane były w składach fabrycznych, w sklepach prywatnych, oprócz tego nadsyłane były przez firmy, fabrykujące dany towar.

Poniżej zestawiamy opis metod analitycznych wraz z niektóremi analizami.

1. Oznaczenie cukru w czekoladzie.

Czekolada jest to produkt, otrzymany przez mieszanie mielonego kakao z cukrem. W czekoladzie najdroższym materyałem jest kakao i dlatego jedynie kakao bywa fałszowane, nigdy zaś cukier. Czekolada jest tem tańsza, im więcej zawiera cukru. Dla tych więc przyczyn, jak również ze względu na własności fizyczne czekolady, dodawanie syropu kartoflanego musi być wyłączone. Do określenia ilości cukru w czekoladzie wystarcza oznaczenie z polaryzacyi bezpośredniej.

Metoda. Odważamy dwa razy po półnormalnym ciężarze czekolady, rozdrobnionej w moździerzu porcelanowym na drobny proszek. Odważone porcye wsypujemy do kolbek na 100 i 200 cm^3, zadajemy 10 do 20 cm^3 alkoholu, a następnie 75 cm^3 wody. Kolbki pozostawiamy $^3/_4$ godziny, skłócając ich zawartość kilkakrotnie. Po upływie tego czasu dodajemy wody do kresek, skłócamy silnie, filtrujemy i polaryzujemy. Z obydwóch polaryzacyi wylicza się zawartość cukru podług wzoru, uwzględniającego objętość osadu.

Jeżeli przez a oznaczymy polaryzacyę płynu w kolbce na 100 cm^3, przez b zaś polaryzacyę płynu w kolbce na 200 cm^3, to objętość nierozpuszczalnych części w kolbce będzie

$$x = 100 \frac{a - 2b}{a - b},$$

a właściwa polaryzacya półnormalnego ciężaru czekolady w 100 cm^3 roztworu wylicza się ze wzoru

$$P = \frac{(100 - x)\, a}{100}.$$

Przykłady. Czekolada deserowa E. Wedla, nadesłana przez fabrykę.

Czekolada według deklaracyi firmy zawierać miała 50% cukru.

Analiza:	Wody	1,42
	Polaryzacya bezpośrednia	48,4
	Cukru według Clergeta	48,69
	Cukru z miedzi.	44,1
	„ przemienionego	0,21
	Popiołu	1,55
	Tłuszczu surowego	7,42%

Czekolada, kupiona ze straganu niewiadomego pochodzenia:

Analiza:	Polaryzacya bezpośrednia	39,8
	Cukru według Clergeta	40,7
	„ z miedzi	46,0
	„ przemienionego nie znaleziono	
	Popiołu	1,59

Z powyższych analiz widać, że polaryzacya bezpośrednia daje właściwą ilość cukru. Deklarowana ilość dodanego cukru zgadza się w zupełności z polaryzacyą bezpośrednią, jeżeli uwzględnimy wodę i znaleziony cukier przemieniony. Na tej zasadzie powiemy, że czekolada pierwsza zawiera 50% cukru, druga 40%.

Dla kontroli wyników wykonaliśmy oznaczenia cukru metodą inwersyjną, posługując się wzorem Clerget'a. Przy stosowaniu tej metody spotkaliśmy się z pewnemi trudnościami, a mianowicie: po przesączeniu zinwertowanego płynu otrzymywaliśmy przesącz mętny, który nie stawał się przejrzystym nawet po przejaśnianiu węglem kostnym. Udało się nam otrzymać przesącz zdatny do polaryzacyi dopiero przy zastosowaniu metody Herlesa, który do przejaśniania używa zasadowego azotanu ołowiu. Reaktyw ten jednakże daje wyniki dostateczne wtedy, jeżeli do przesączu dodamy przed polaryzacyą cokolwiek, kilka zaledwie ziarnek hydrosiarczynu sodu. Przejaśnianie następuje przy użyciu małych ilości hydrosiarczynu, przy większych bowiem dawkach przesącz mętnieje silnie i polaryzacya staje się niemożliwą.

Zaznaczyć należy, że oznaczenie cukru sposobem wagowym z miedzi podług Herzfelda nie daje rezultatów.

2. Karmelki.

Karmelki są produktem, który otrzymuje się przez stopienie cukru zmieszanego z syropem kartoflanym lub bez niego. Produkt bywa barwiony barwnikiem roślinnym lub anilinowym i perfumowany olejkami eterycznymi. Wśród naszych cukierników rozpowszechnione jest zdanie, że karmelki dają się produkować jedynie z syropem kartoflanym, bez niego bowiem wilgną. W Niemczech produkują karmelki również i bez syropu kartofianego, zapobiegają zaś wilgnieniu towaru przez posypanie karmelków cukrzanem wapnia, który wytwarza na zewnątrz karmelków skorupę, nie dopuszczającą wilgoci.

Przy analizie karmelków uwzględnić zatem musimy dwa wypadki: karmelki, wytworzone wyłącznie z cukru i wytworzone z mieszaniny cukru z syropem kartoflanym. Karmelki, wytworzone wyłącznie z cukru, analizują się według następującej metody:

Półnormalny ciężar rozpuszczamy w kolbce na 100 cm^3, dodajemy następnie 1 do 2 cm^3 octanu ołowiu, filtrujemy i polaryzujemy. Metoda daje odrazu procentową zawartość cukru.

Oznaczenie w karmelkach cukru obok syropu kartoflanego. Dla oznaczenia cukru krystalicznego w karmelkach, zawierających syrop kartoflany, musimy wykonać polaryzację bezpośrednią i inwersyjną. Z tych danych przy użyciu znanego wzoru Clergeta $Z = \frac{100 \times (P + S_{20})}{132,66}$ otrzymujemy ilość cukru krystalicznego.

Karmelki, które po inwersyi normalnego ciężaru wykazują skręcalność mniejszą niż — 28, uznane są jako zawierające syrop kartoflany.

Prawodawstwo niemieckie uznaje, że tylko te produkty, zameldowane jako zawierające syrop kartoflany, mogą korzystać z prawa o zwracaniu akcyzy, które w polarymetrze wykazują skręcalność conajmniej 80^0 i w obliczeniu ze wzoru Clergeta conajmniej 50% cukru krystalicznego.

Przykład:

		Polar. bezpośr.	Polar. inwer.	Cuk. Clergeta	Cuk. z miedzi	Cuk. przem.	Popiołu
Karmelki malinowe	Twarowskiego	83,6	+37,8	34,7	—	—	—
Cukierki Siou	Zołotarew, ul. Marszałkowska	116,2	+50,2	49,7	60,04	22,04	0,37
„ Borman	„ „	108,4	+39,9	51,63	52,67	—	0,21
„ Kierski	Ze straganu.	108,4	+40,8	50,9	68,21	21,1	0,189
„ Siou	Szyjki rakowe, Szelechow	104,0	+26,6	58,3	61,78	9,5	0,59
Tabliczki miętowe	„London“, ze straganu. .	84,4	+81,6	5,1	58,75	49,7	0,33

Przy wykonywaniu metody powyżej opisanej należy odważony półnormalny ciężar przynajmniej przez godzinę pozostawić w kolbce w zetknięciu z wodą, skłócając kilkakrotnie zawartość kolbki. Wypełnienie tego warunku jest niezbędne zwłaszcza przy analizowaniu cukierków nadziewanych konfiturami owocowymi, czekoladą i t. p.

Podczas analizy powyższych produktów zauważyliśmy, że przy niektórych, zwłaszcza przy cukierkach nadziewanych, płyny trudno się cedzą; filtracya taka trwa czasami 6 godzin, a przesącze bardzo trudno polaryzować czy to bezpośrednio, czy po dokonanej inwersyi.

Z powyższych liczb widzimy, że oznaczenie cukru z miedzi i oznaczenie cukru przemienionego dają fałszywe rezultaty, a to z powodu obecności w syropie kartoflanym dekstrozy, która redukuje płyn Fehlinga, a tem samem pomnaża ilość cukru. Oznaczenie więc cukru bezpośrednio i metodą inwersyjną daje najbardziej zbliżone do prawdy rezultaty.

3. Chałwa.

Chałwa jest to produkt jadalny, słodki, składający się z nasienia oleju sezamowego, cukru i syropu kartoflanego. Zadaniem analizy jest oznaczyć ilość cukru krystalicznego.

Oznaczenie cukru z polaryzacyi bezpośredniej wykonywamy tak, jak przy czekoladzie. Ponieważ części nierozpuszczalnych jest dużo, przeto należy uwzględniać objętość osadu, do czego potrzebne są, jak wiadomo, polaryzacye półnormalnego ciężaru chałwy w kolbce na 100 cm^3 i w kolbce na 200 cm^3. Z obydwóch polaryzacyi wyliczamy objętość osadu, a następnie zawartość cukru według wzorów, podanych w opisie analizy czekolady.

Oznaczenie polaryzacyi inwersyjnej wykonywamy tak, jak zwykle, według metody Herzfelda, opisanej przy karmelkach.

Przykład. Chałwa Twarowskiego, wzięta z dwu miejsc:

	I	II
Polaryzacya bezpośrednia	78,4	89,0
„ inwersyjna	+51,4	+66,4

	I	II
Cukru podług Clergeta	20,3 %	17,04
„ z miedzi	27,54 „	—
„ przemienionego	29,8	—
Popiołu	1,12	—

Z powyższej analizy widać też, że oznaczenie cukru przemienionego i cukru sposobem wagowym z miedzi nie daje dobrych rezultatów.

4. Marmoladki, rachotłokum i inne.

Produkty te składają się z cukru, past owocowych i dodatku środków wiążących, jak białko, gumy i inne.

Zwykła analiza, polegająca na ługowaniu cukru wodą, nie daje dobrych rezultatów, ponieważ substancya wiążąca tworzy oponę, utrudniającą dyfundowanie cukru, z drugiej znów strony filtrowanie jest niesłychanie utrudnione.

Dla uniknięcia tych trudności posługujemy się następującą metodą:

Próbkę do analizy rozdrabniamy, odważamy półnormalny ciężar, a następnie ługujemy kilkakrotnie 70%-wym alkoholem. Wyciągi alkoholowe filtrujemy, pozostałość zaś przenosimy na sączek i przemywamy 70%-wym alkoholem. Wyciągi alkoholowe podgęszczamy, odparowujemy alkohol, następnie rozpuszczamy w wodzie i przenosimy bez strat do kolbki na 100 cm^3. Do roztworu dodajemy octanu ołowiu i podwójną ilość nasyconego na zimno roztworu ałunowego. Markujemy do kreski, filtrujemy i polaryzujemy.

Polaryzacyę inwersyjną wykonywamy w ten sam sposób, z tą tylko różnicą, że nie dodajemy octanu ołowiu.

Przykład. Marmoladki Kierskiego, kupione w sklepie przy ul. Włodzimierskiej Nr. 1.

Wody	23,42
Polaryzacya bezpośrednia . . .	79,80
Cukru według Clergeta	61,51
„ z miedzi	65,66
„ przemienionego	9,39 %
Popiołu	0,316 „

5. Cakes i inne słodkie pieczywa.

Półnormalny ciężar rozdrobnionej próbki zalewamy w kolbce o 50 cm^3 objętości 30 cm^3 zimnej wody. Po całogodzinnem staniu przy częstem mieszaniu filtrujemy przez dekantacyę, używając przytem słabej pompki ssącej. Pozostałość w kolbce zadajemy kilkakrotnie zimną wodą, filtrujemy, przenosimy następnie pozostałość na sączek i przemywamy kilkakrotnie. Zebrane wyciągi umieszczamy w kolbce na 100 cm^3 i według zwykłych sposobów oznaczamy w nich cukier.

Przykład. Wafle nadziewane z fabryki Czerniawskiego w Warszawie:

Polaryzacya bezpośrednia . . .	51,4
„ inwersyjna	— 16,7
Cukru podług Clergeta	51,4

Pastiła Brykasowa:

Polaryzacya bezpośrednia. . . .	88,0
„ inwersyjna	— 8,0
Cukru podług Clergeta	73,12
„ z miedzi	70,36
„ przemienionego.	25,7
Popiołu	0,23

6. Konserwy owocowe (pasty, kompoty, galarety, cukrzone owoce i t. p.). Konserwy, przeznaczone do analizy, ważymy brutto ze słojem, poczem wysypujemy do dużego leja z sitkiem porcelanowem. Ważymy następnie pusty słój i wyliczamy wagę netto wziętych do analizy owoców. Gdy syrop cukrowy ścieknie, usuwamy ręcznie pestki z owoców, ważymy je i wprowadzamy liczbę otrzymaną do rachunku. Pozostałe na palcach rąk części soku i miąższu owoców usuwamy nożem, a następnie rozdrabniamy w siekaczu mięsnym lub innej maszynce rozdrabniającej. Na częściach maszyny pozostaje znów pewna część substancyi, lecz błąd stąd powstały jest tak nikły, że śmiało można go pominąć. W razie konieczności robienia ścisłych oznaczeń spłukujemy letnią wodą części pozostałe w siekaczu do kolbki na 100 cm^3, oznaczamy w nich cukier i wprowadzamy do rachunku przy obliczaniu analizy.

Z tak przygotowanej próby odważamy do analizy 200 *g* i zalewamy w kolbie jednolitrowej destylowaną wodą. Kolbę pozostawiamy w chłodnem miejscu przez 24 godziny.

Oznaczenie cukru w konserwach wolnych od syropu kartoflanego. Jeżeli w konserwach niema syropu kartoflanego, w takim razie z przesączu, otrzymanego z litrowej kolby po 24-godzinnem staniu, odbieramy 50 $cm^3 = 10$ *g* substancyi pierwotnej i inwertujemy sposobem Herzfelda. Zobojętniwszy 10%-wym roztworem sody, przelewamy do kolby na 1 *l* i markujemy wodą do kreski. Po dokładnem wymieszaniu odbieramy z kolby 25 cm^3 roztworu, dodajemy 50 cm^3 płynu Fehlinga, gotujemy, jak przy oznaczaniu cukru przemienionego, 2 minuty i oznaczamy cukier z miedzi.

Z otrzymanej ilości miedzi, przy użyciu tablic niżej podanych, odczytujemy %-wą zawartość cukru.

Oznaczenie cukru w konserwach, zawierających syrop kartoflany. Chcąc oznaczyć cukier w obecności syropu kartoflanego, musimy przedewszystkiem oznaczyć ilość redukujących substancyi, mianowicie: cukru przemienionego i dekstrozy, stanowiącej składową część syropu kartoflanego i ogólną ilość redukujących substancyi po zinwertowaniu płynu. Różnica liczb, otrzymanych z obydwóch oznaczeń, da właściwą ilość cukru.

I. Tablica do wyliczenia cukru z miedzi.

Miedzi mg	% cukru	Miedzi mg	% cukru	Miedzi mg	% cukru	Miedzi mg	% cukru	Miedzi mg	% cukru
79	23,57	117	35,75	155	47,69	193	59,83	231	72,37
80	23,88	118	36,06	156	48,00	194	60,18	232	72,68
81	24,12	119	36,43	157	48,37	195	60,43	233	73 05
82	24,43	120	36,74	158	48,62	196	60,80	234	73,35
83	24,74	121	36,98	159	48,98	197	61,17	235	73,66
84	25,05	122	37,35	160	49,29	198	61,42	236	74,03
85	25,35	123	37,66	161	49,60	199	61,78	237	74,34
86	25,66	124	37,97	162	49,91	200	62,15	238	74,71
87	25,97	125	38,28	163	50,22	201	62,46	239	75,02
88	26,28	126	38,58	164	50,58	202	62,77	240	75,38
89	26,52	127	38,89	165	50,83	203	63,08	241	75,69
90	27,45	128	39,20	166	51,20	204	63,45	242	76,00
91	27,69	129	39,51	167	51,51	205	63,75	243	76,37
92	28,00	130	39,82	168	51,82	206	64,06	244	76,68
93	28,31	131	40,18	169	52,12	207	64,43	245	77,05
94	28,62	132	40,43	170	52,43	208	64,80	246	77,35
95	28,92	133	40,74	171	52,80	209	65,05	247	77,72
96	29,23	134	41,11	172	53,11	210	65,42	248	78,03
97	29,54	135	41,42	173	53,42	211	65,78	249	78,40
98	29,85	136	41,66	174	53,72	212	66,03	250	78,71
99	30,15	137	42,03	175	54,03	213	66,40	251	79,02
100	30,46	138	42,34	176	54,34	214	66,77	252	79,38
101	30,83	139	42,65	177	54,65	215	67,08	253	79,69
102	31,08	140	42,95	178	55,01	216	67,38	254	80,06
103	31,38	141	43,26	179	55,32	217	67,69	255	80,37
104	31,75	142	43,57	180	55,63	218	68,06	256	80,74
105	32,06	143	43,88	181	55,94	219	68,37	257	81,05
106	32,31	144	44,18	182	56 25	220	68,68	258	81,35
107	32,68	145	44,49	183	56,62	221	69,05	259	81,72
108	33,05	146	44,86	184	56,86	222	69,42	260	82,09
109	33,29	147	45,11	185	57,17	223	69,66	261	82,40
110	33,60	148	45,48	186	57,54	224	70,03	262	82,71
111	33,91	149	45,78	187	57,85	225	70,40	263	83,08
112	34,22	150	46,15	188	58,15	226	70,71	264	83,45
113	34,58	151	46,40	189	58,52	227	71,06	265	83,69
114	34,83	152	46,77	190	58,83	228	71,38	266	84 06
115	35,14	153	47,08	191	59,14	229	71,69		
116	35,51	154	47,32	192	59,45	230	72,00		

II. Tablica do wyliczenia cukru przemienionego i syropu kartoflanego obliczonych jako sacharoza.

Miedzi *mg*	% cukru	Miedzi *mg*	% cukru	Miedzi *mg*	% cukru	Miedzi *mg*	% cukru	Miedzi *mg*	% cukru
32	16,2	89	43,1	146	72,9	203	102,5	260	133,4
33	16,6	90	44,6	147	73,3	204	103,1	261	133,9
34	17,1	91	45,0	148	73,9	205	103,6	262	134,4
35	17,6	92	45,5	149	74,4	206	104,1	263	135,0
36	18,0	93	46,0	150	75,0	207	104,7	264	135,6
37	18,4	94	46,5	151	75,4	208	105,3	265	136,0
38	18,9	95	47,0	152	76,0	209	105,7	266	136,6
39	19,4	96	47,5	153	76,5	210	106,3	267	137,2
40	19,9	97	48,0	154	77,0	211	106,9	268	137,7
41	20,3	98	48,6	155	77,5	212	107,4	269	138,2
42	20,8	99	49,0	156	78,0	213	107,9	270	138,8
43	21,3	100	49,5	157	78,6	214	108,5	271	139,4
44	21,8	101	50,1	158	79,0	215	109,0	272	139,8
45	22,2	102	50,5	159	79,6	216	109,5	273	140,4
46	22,7	103	51,0	160	80,1	217	110,0	274	141,0
47	23,2	104	51,6	161	80,6	218	110,6	275	141,6
48	23,7	105	52,1	162	81,1	219	111,2	276	142,0
49	24,1	106	52,5	163	81,6	220	111,6	277	142,6
50	24,6	107	53,1	164	82,2	221	112,2	278	143,2
51	25,1	108	53,7	165	82,7	222	112,8	279	143,7
52	25,6	109	54,1	166	83,2	223	113,2	280	144,3
53	26,0	110	54,6	167	83,7	224	113,8	281	144,9
54	26,5	111	55,1	168	84,2	225	114,4	282	145,4
55	27,0	112	55,6	169	84,7	226	114,9	283	146,0
56	27,4	113	56,2	170	85,2	227	115,4	284	146,6
57	27,8	114	56,6	171	85,8	228	116,0	285	147,2
58	28,3	115	57,1	172	86,3	229	116,5	286	147,7
59	28,8	116	57,7	173	86,8	230	117,0	287	148,3
60	29,3	117	58,1	174	87,3	231	117,6	288	148,9
61	29,7	118	58,6	175	87,8	232	118,1	289	149,3
62	30,2	119	59,2	176	88,4	233	118,7	290	149,9
63	30,7	120	59,7	177	88,8	234	119,2	291	150.5
64	31,2	121	60,1	178	89,4	235	119,7	292	151,0
65	31,6	122	60,7	179	89,9	236	120,3	293	151,6
66	32.1	123	61,2	180	90,4	237	120,8	294	152,2
67	32,6	124	61,7	181	90,9	238	121,4	295	152,8
68	33,1	125	62,2	182	91,4	239	121,9	296	153,3
69	33,5	126	62,7	183	92,0	240	122,5	297	153,9
70	34,0	127	63,2	184	92,4	241	123,0	298	154,5
71	34,5	128	63,8	185	92,9	242	123,5	299	155,0
72	35,0	129	64,2	186	93,5	243	124,1	300	155,6
73	35,4	130	64,7	187	94,1	244	124,6	301	156,2
74	35,9	131	65,3	188	94,5	245	125,2	302	156,7
75	36,4	132	65,7	189	95,1	246	125,7	303	157,3
76	36,9	133	66,2	190	95,6	247	126,3	304	157,9
77	37,3	134	66,8	191	96,1	248	126,8	305	158,5
78	37,8	135	67,3	192	96,6	249	127,4	306	158,9
79	38,3	136	67,7	193	97,2	250	127,9	307	159,5
80	38,8	137	68,3	194	97,8	251	128,4	308	160,1
81	39,2	138	68,8	195	98,2	252	129,0	309	160,6
82	39,7	139	69,3	196	98,8	253	129,5	310	161,2
83	40,2	140	69,8	197	99,4	254	130,1	311	161,8
84	40,7	141	70,3	198	99,8	255	130,6	312	162,4
85	41,2	142	70,8	199	100,4	256	131,2		
86	41,7	143	71,4	200	101,0	257	131,7		
87	42,2	144	71,8	201	101,5	258	132,2		
88	42,7	145	72,3	202	102,0	259	132,8		

W celu oznaczenia redukujących substancyi (cukru przemienionego i syropu kartoflanego), odbieramy z przesączu, przygotowanego w wyżej opisany sposób, 100 cm^3 i rozrzedzamy do 500 cm^3; w celu upewnienia się, że ilość ta wystarczy dla oznaczenia, robimy próbę wstępną: 2 cm^3 roztworu Fehlinga gotujemy 2 minuty z 1 cm^3 rozcieńczonego przesączu cukrowego (100 cm^3 pierwotnego rozrzedzonego do 500 cm^3). Jeżeli się okaże, że nie wszystka miedź jest zredukowana, to rozcieńczenie jest wystarczające; w przeciwnym razie należy 25 cm^3 rozcieńczonego przesączu lub 5 cm^3 pierwotnego dopełnić do 50 cm^3. Przy takiem rozcieńczeniu oznaczenie w każdym razie staje się możliwem.

Dalsze oznaczenie nie różni się w niczem od zwykłego oznaczenia cukru przemienionego. Do 25 cm^3 rozcieńczonego roztworu dodajemy 25 cm^3 wody, a następnie 50 cm^3 roztworu Fehlinga i ogrzewamy na siatce przez 2 minuty.

Z poniżej załączonych tablic odczytujemy procentową zawartość syropu kartoflanego i cukru przemienionego, obliczonych jako sacharoza.

Przykłady. Konserwy morelowe firmy O. S. Oganian w Erywaniu:

Polaryzacya bezpośrednia	— 0,4
„ inwersyjna	— 2,4
Cukru podług Clergeta	1,5
Cukrów ogólnie z miedzi	10,6
Syropu kartoflanego i cukru przemien. . .	9,7
Sacharozy	0,9
Popiołu	0,45

Konserwy renklodowe Abrykosowa:

Polaryzacya bezpośrednia	— 7,8
„ inwersyjna	— 6,8
Cukru podług Clergeta	0
Ogólna ilość cukru z miedzi	25,6
Syropu kartoflanego i cukru przemien. . .	25,1
Sacharozy	0

Zestawiając powyższe metody, chciałem tylko zapoczątkować zbieranie materyałów niezbędnych do ułożenia projektu prawa, które ma być omawiane przez właściwe organy prawodawcze. Jak to już w innem miejscu zaznaczyłem, powyższe artykuły nie wyczerpują kwestyi; praktyka odsłoni niewątpliwie cały szereg niedomagań i braków, którym dalsze prace będą mogły zaradzić.

Pozorny niecukier w błocie defeko-saturacyjnem.

(Przyczynek w kwestyi analizowania błot defeko-saturacyjnych).

Podał **Janusz Muszyński.**

Chemiczny rozbiór błota defeko-saturacyjnego ma na celu *między innemi* oznaczenie ogólnej ilości niecukrów organicznych, jaką przy danym sposobie roboty wydalamy z materyału przerobowego, bądź surowego, bądź częściowo już oczyszczonego, a więc z soku dyfuzyjnego lub soku pierwszej saturacyi.[1]

Najprostszy i najkrótszy sposób polega na oznaczeniu pozostałości po wyprażeniu, wody hygroskopijnej, bezwodnika kwasu węglowego i cukru. Odjąwszy sumę tych składników od 100, otrzymujemy resztę, którą nazwiemy niecukrem organicznym, wydalanym z materyału przerobowego. Nie jest tematem obecnej pracy, z jakich poszczególnych części składa się ów niecukier; zastanowimy się tylko nad tem, czy sposób powyższy, w zastosowaniu do fabrycznych błot defeko-saturacyjnych, daje rezultat prawdziwy, istotny, a nie pozorny. Przedstawmy powyższe na przykładzie. Błoto E (podsuszone i sproszkowane) zawiera:

Pozostałość po wyprażeniu	33,36 %
Woda hygroskopijna H_2O	4,67 „
Bezwodnik kwasu węglowego CO_2	20,16
Cukier	11,40
Reszta (niecukier organiczny)	30,41
Suma	100,00

Absolutna wartość pozycyi ostatniej (reszty) zależy od dokładności oznaczeń trzech pierwszych pozycyi i nietylko od dokładności, lecz, powiedzmy, od możliwości dokładnego ich oznaczenia. Ponieważ na możliwość dokładnego ich oznaczenia wpływa właśnie ta reszta, t. j. obecność niecukrów, zanalizujmy w powyższy sposób takie idealne błoto, które nie zawiera nic więcej, prócz wapna, wody, cukru i kwasu węglowego. Na pierwszy rzut oka możnaby sądzić, że takie błoto nie powinno wykazać żadnej reszty, t. j. suma pierwszych czterech składników

winna być równa 100, a jednak *tak nie jest, a przynajmniej tak nie bywa we wszystkich wypadkach.* Następujące doświadczenia to udowadniają.

Doświadczenie I. Do 2 *l* 18%-wego roztworu cukru białego krystalicznego (polaryzacyi 99,9%), ogrzanego na kąpieli wodnej do 80° C., dodano 80 *g* suchego chemicznie czystego wodzianu wapnia $Ca(OH)_2$ w proszku, czyli około 3% CaO. Po dokładnem wymieszaniu kolby mieszaninę saturowano bezwodnikiem kwasu węglowego CO_2 z przyrządu Kippa. Wytwarzający się w przyrządzie CO_2 przepuszczano uprzednio przez wodę. Saturowano mieszaninę na gorąco i przerwano saturacyę wtedy, gdy alkaliczność przesączu wynosiła 0,224%. Był to w danych warunkach punkt, w którym alkaliczność utrzymywała się w mierze długo bez zmiany, t. j. punkt, w którym prawie cała ilość wapna weszła tak lub inaczej w reakcyę. Z chwilą, gdy alkaliczność wykazała tendencyę ku dalszej obniżce, saturacyę przerwano. Po ostygnięciu płyn wykazał ogromny przyrost alkaliczności, bo aż w dwójnasób 0,446%, co dowodzi, że albo rozpuściły się utworzone nierozpuszczalne cukrzany, albo też rozpuściła się reszta wodzianu wapnia. Osad odcedzono przez bibułę z użyciem próżni i przemyto 500 cm^3 gorącej wody. Otrzymane „błoto" podsuszono w suszarce próżniowej w temp. 100—105° C., roztarto na miałki proszek i przesypano do słoika z korkiem szklanym doszlifowanym.

Pozostałość po wyprażeniu oznaczono przez wypalenie 0,3 *g* substancyi w tyglu platynowym z takąż pokrywką na dmuchawce do stałej wagi.

Oznaczenie wody hygroskopijnej uskuteczniono przez wysuszenie 3 *g* substancyi w słoiku szklanym w suszarce próżniowej w temp. 100—105° C. i próżni 69 *cm* słupa rtęci aż do stałej wagi.

Zawartość CO_2 oznaczono w przyrządzie Geislera dwukrotnie, przyczem różnica między oznaczeniami wynosiła ∾ 0,3%. Brano do obliczeń średnią.

Wreszcie zawartość cukru oznaczono przez spłukanie 6,4 *g* substancyi, roztartej uprzednio z wodą i zobojętnionej kwasem octowym na fenolftaleinę, do kolbki 100 cm^3 i spolaryzowanie w rurce długości 400 *mm*.

Doświadczenie II. Do 2 *l* 18%-wego roztworu cukru białego krystalicznego (polaryzacyi 99,9%), ogrzanego na kąpieli wodnej do 80° C., dodano 80 *g* suchego chemicznie czystego wodzianu wapnia $Ca(OH)_2$ w proszku, czyli około 3% CaO. Po dokładnem wymięszaniu kolby, mięszaninę saturowano kwasem węglowym CO_2 z przyrządu Kippa. Saturowano na gorąco i przerwano saturacyę wtedy, gdy alkaliczność przesączu wynosiła 0,089%. Filtracya gorącej mieszaniny szła dość szybko, lecz po ostygnięciu stanęła całkowicie nawet, mimo użycia próżni. Z tego względu ciecz tylko zdekantowano, a także przemycie wodą gorącą uskuteczniono przez dekantacyę. Ponieważ przesącz był mętny, więc powtórnego oznaczenia alkaliczności po ostygnięciu zaniechano. Z osadem postąpiono zupełnie tak samo jak w doświadczeniu I. Wszystkie oznaczenia wykonano podobnie, jak wyżej.

Rezultat analizy:

	Błoto z doświad. I	Błoto z doświad. II
Pozostałość po wyprażeniu	56,29 %	57,08 %
Woda hygroskopijna H_2O.	17,66 „	1,79 „
Bezwodnik kwasu węglowego CO_2 . .	10,08 „	22,74 „
Cukier	0,90 „	7,80 „
Reszta (niecukier pozorny)	15,07 „	10,59 „
Suma	100,00	100,00

Analizy w obu wypadkach wykazują resztę pokaźną 15,07% i 10,59%. Opierając się na tych analizach, możnaby sądzić, że błota zawierają niecukier, a przecież w ich skład wchodzą tylko chemicznie czyste wapno, czysta woda, czysty cukier, czysty CO_2. Proces saturacyi odbywał się w takich warunkach, że o rozkładzie cukru nie może być mowy. Oczywisty stąd wniosek: *część niecukru, oznaczanego z reszty powyższym sposobem w błotach fabrycznych defeko-saturacyjnych, może stanowić t. zw. niecukier pozorny.*

Zachodzi teraz pytanie, co mogło wywołać ten pozorny niecukier? Oznaczenie pozostałości po wyprażeniu nie budzi żadnych wątpliwości, albowiem w danym razie jest to czysty tlenek wapnia CaO, oznaczony dokładnie. Pozostałość w tyglu rozpuszczała się w kwasie solnym całkowicie z wydzieleniem ciepła i nie wywiązując CO_2. Oznaczenie CO_2 było uskutecznione z dokładnością 0,3%. Oznaczenie cukru było robione wprawdzie tylko z użyciem 6,4 *g* substancyi zamiast 25,5, lecz błąd z powodu objętości osadu jest praktycznie znikomy. Trudno także przypuścić, aby kwas octowy nie rozkładał całkowicie cukrzanów, lub na zimno wywoływał inwersyę. *Możliwe są tylko błędy w oznaczaniu wody hygroskopijnej i przeoczanie wody chemicznie związanej.*

Doświadczenia z oznaczaniem wody hygroskopijnej.

Na wynik oznaczenia może wpłynąć rodzaj suszarki i czas suszenia. Dla stwierdzenia tego robiłem równoległe oznaczenia w 2-ch suszarkach: zwyczajnej, z dopływem powietrza pokojowego i próżniowej, czyli bez dopływu powietrza. Prócz tego niektóre próby błot suszyłem w ciągu różnych okresów czasu. Do doświadczeń użyłem prób powyższych błot I i II i błot świeżych wysłodzonych, pochodzących z cukrowni, które oznaczam literami A (błoto z saturacyi I przy większem użyciu wapna do defekacyi), B (błoto z saturacyi I przy mniejszem użyciu wapna do defekacyi), C (błoto z saturacyi II wysłodzone), D (błoto z saturacyi II niewysłodzone), a także błot saturacyi I, otrzymanych w naszem Laboratoryum i uprzednio podsuszanych i proszkowanych, E i F. Rezultaty uwidocznia tablica na str. 135.

Wyniki powyższe stwierdzają, że błot defeko-saturacyjnych nie można suszyć w suszarce z wolnym dopływem powietrza zawierającego CO_2. Otrzymano dla suszarki próżniowej wyniki zawartości wody wyższe, aniżeli dla suszarki zwyczajnej, a różnica między obu oznaczeniami dochodziła do 2,60% (w błocie A). Pochodzi to prawdopodobnie wskutek *absorbowania CO_2 przez wolne wapno lub cukrzany, zawarte w błocie.* A więc suszenie alkalicznego błota w suszarce

z dopływem powietrza pokojowego może wpłynąć na zwiększenie t. zw. pozornego niecukru. Dla błot I i II przyjęliśmy w pozycyi „woda hygroskopijna“ rezultaty suszenia w suszarce próżniowej 17,66% i 1,79%. Gdybyśmy wzięli rezultaty suszenia w suszarce zwyczajnej 15,12% i 0,45%, to zamiast 15,07% i 10,59% niecukrów pozornych mielibyśmy liczby odpowiednio wyższe o 2,54% i 1,34%.

Błoto	Polaryzacya	Suszarka	Woda hygroskopijna po 2 godz.	Woda hygroskopijna po 4 godz.	Błoto	Polaryzacya	Suszarka	Woda hygroskopijna po 2 godz.	Woda hygroskopijna po 4 godz.
I	0,90%	zwycz.	15,12	14,90	C	0,0%	zwycz.	52,69	52,79
		próżn.	17,66	17,35			próżn.	52,47	52,52
II	7,80%	zwycz.	0,45	—	D	7,8%	zwycz.	43,56	43,76
		próżn.	1,79	—			próżn.	45,44	45,60
A	4,2%	zwycz.	37,31	—	E	11,4%	zwycz.	4,50	—
		próżn.	39,91	—			próżn.	4,67	—
B	3,6%	zwycz.	45,29	45,72	F	11,3%	zwycz.	6,19	—
		próżn.	46,69	46,92			próżn.	6,82	—

Oznaczanie alkaliczności błot defeko-saturacyjnych.

Do oznaczania alkaliczności obrałem metodę miareczkowania $^1/_{10}$-normalnym kwasem szczawiowym wobec fenolftaleiny na zimno. Przekonałem się, że specyalne właściwości błot wymagają specyalnej metody oznaczania.

Doświadczenie I. Do 1 *g* błota I dolano 100 *cm*³ wody i parę kropli roztworu fenolftaleiny. Zarówno przy mieszaniu osadu pałeczką jak i bez mieszania dojście do końca mianowania było niemożliwe, albowiem po każdem dolaniu porcyi kwasu mianowanego występowało ponowne zabarwienie. Chcąc jednak dojść do końca reakcyi, dolewałem kwas co pewien czas i zużyłem na to 12 godzin czasu. Do bezpowrotnego odbarwienia zużyto ogółem 155,5 *cm*³ kwasu szczawiowego $^1/_{10}$-normalnego, co odpowiada $0{,}0028 \times 155{,}5 \times 100 = 43{,}54\%$ CaO.

Doświadczenie II. Jeżeli ilość wolnego wapna w błocie I była tak wielka, to nic dziwnego, że na mianowanie zużyto tyle czasu, albowiem wiemy, że wapno w wodzie jest trudno rozpuszczalne. Według podręczników 100 *cm*³ zimnej wody rozpuszcza zaledwie 0,17 *g* CaO. 1 *g* błota I wsypano do buteleczki z korkiem szklanym i dolano nie 100 *cm*³ wody, lecz 100 *cm*³ 10%-wego roztworu obojętnej rafinady. Zawartość skłócono i po godzinnem staniu przefiltrowano. Z przesączu wzięto do mianowania 50 *cm*³. Mianowanie ukończono odrazu. Zużyto 49,5 *cm*³ $^1/_{10}$ n. kwasu szczawiowego, co odpowiada $0{,}0028 \times 49{,}5 \times 200 = 27{,}72\%$ CaO.

Doświadczenie III. 1 *g* błota I wsypano do buteleczki z korkiem szklanym i dolano 100 *cm*³ wody. Zawartość skłócono i po godzinnem staniu prze-

filtrowano. Z przesączu wzięto do mianowania 50 cm^3. Mianowanie ukończono odrazu. Zużyto 16,0 cm^3 $^1/_{10}$ n. kw. szczaw., co odpowiada 0,0028 × 16 × 200 = = 8,96% CaO.

Doświadczenie IV. $^1/_2$ *g* błota I wsypano do buteleczki z korkiem szklanym i dolano 100 cm^3 10%-wego roztworu obojętnej rafinady. Zawartość skłócono i pozostawiono w spoczynku na 12 godzin. Następnie przefiltrowano i z przesączu wzięto do mianowania 50 cm^3. Mianowanie ukończono odrazu. Zużyto 35,8 cm^3 $^1/_{10}$ n. kw. szczaw., co odpowiada 0,0028 × 35,8 × 400 = 40,09% CaO.

Doświadczenie V. $^1/_2$ *g* błota I wsypano do buteleczki z korkiem szklanym i dolano 100 cm^3 25%-wego roztworu obojętnej rafinady. Buteleczkę postawiono na mieszadełko mechaniczne. Po 1-godzinnem silnem kłóceniu, zawartość mianowano bez filtrowania, czyli razem z osadem. Podczas mianowania zawartość silnie skłócono. Mianowania nie ukończono odrazu. Na domianowywanie zużyto około 10 minut. Zużyto 79,3 cm^3 $^1/_{10}$ n. kw. szczawiowego, co odpowiada 0,0028 × 79,3 × 200 = 44,40% CaO.

Te doświadczenia stwierdzają, że do oznaczania alkaliczności w błotach defeko-saturacyjnych jest konieczny dodatek odpowiedniej ilości obojętnego środka rozpuszczającego, roztworu cukrowego i następnie silne kłócenie mieszaniny. Czy należy mianować sam przesącz, czy mieszaninę razem z osadem, do wyjaśnienia tego potrzebne są dalsze studya. Przy mianowaniu przesączu miareczkowanie uskutecznia się od jednego razu i otrzymuje się rezultaty niższe; przy mianowaniu razem z osadem potrzeba domianowywać jeszcze około 10 minut, a rezultaty otrzymuje się wyższe.

Metodą, opisaną w doświadczeniu V, oznaczyłem alkaliczności w pozostałych błotach. Rezultaty będą podane poniżej. Do obrania tej metody skłoniły mnie następujące powody: Wapno w błotach I i II znajduje się niewątpliwie pod postacią $Ca(OH)_2$ wodzianu wapnia, ponieważ taki był dodawany. Wodzian wapnia traci wodę chemicznie związaną dopiero w temperaturze wyższej. Podczas suszenia zatem *woda chemicznie związana z CaO zostaje w błocie, podczas prażenia na dmuchawce uchodzi, jest zatem owym niecukrem pozornym*, który w naszych błotach I i II wystąpił w tak znacznej mierze. W błocie I znaleziono powyższą metodą alkaliczność = 44,40% CaO, w błocie II alkaliczność znaleziono = 27,25%. Tym zawartościom CaO odpowiadają zawartości wody chemicznie związanej 14,28% i 8,76%. Wstawiając te liczby jako osobne pozycye w składzie błot, otrzymujemy:

	Błoto I	Błoto II
Pozostałość po wyprażeniu	56,29 %	57,08 %
Woda hygroskopijna	17,66 „	1,79 „
„ chem. związana (alkaliczność % CaO × 0,3214)	14,27 „	8,76 „
Bezwodnik kwasu węglowego CO_2	10,08 „	22,74 „
Cukier	0,90 „	7,80 „
Reszta (niecukier pozorny)	0,80 „	1,83 „
Suma	100,00	100,00

Alkaliczność błot defeko-saturacyjnych.

Przy naszych sposobach szybkiego nawapniania i szybkiej saturacyi soków w błocie, szczególnie w błocie po I saturacyi, może się znajdować wapno wolne, nie związane z cukrem pod postacią grudek wodzianu wapnia, a nawet samego tlenku wapnia. Tym sposobem błoto, nawet wysłodzone, jest zawsze alkaliczne, niezależnie od ilości alkalicznego soku, jaki w niem pozostał. Błota saturacyi II i III stopniowo zatracają alkaliczność, zależnie od czasu działania soku na wapno i stopnia wysaturowania. Przekonywamy się o tem naocznie na stacyi błotniarek pierwszej saturacyi, gdzie serwety tak szybko się zużywają, dzięki procesowi gaszenia się wapna podczas filtracyi i wysładzania. Przy rozbiorze błot w pracowni, mianowicie przy oznaczaniu w błocie cukru z uwzględnieniem nierozpuszczalnych cukrzanów, widzimy, jak znacznych ilości kwasu octowego trzeba użyć do zupełnego zobojętnienia i jak te ilości maleją w kierunku od błota saturacyi I do błota saturacyi III. Bardzo często zdarza się rozkładać cukrzany bardzo długo kwasem octowym i w rezultacie otrzymywać ten sam wynik w polaryzacyi, jaki otrzymujemy bez rozłożenia cukrzanów. To są dowody obecności w błocie wodzianu i tlenku wapnia w stanie wolnym.

Powyższą metodą oznaczyłem alkaliczność błot, jakie miałem do rozporządzenia. Rezultaty przedstawia następująca tablica. Zaznaczę tu, że wszystkie błota były już suszone w suszarce próżniowej i następnie sproszkowane.

Błoto	I	II	A	B	C	D	E	F	G [2]
Polaryzacya [1]	0,90	7,80	—	—	—	—	11,4	11,3	—
Alkaliczność % CaO . .	44,40	27,25	3,02	2,52	1,06	0,95	1,90	2,66	0,00

Widzimy, że błota saturacyi I A i B dały wyższą alkaliczność, aniżeli błota saturacyi II C i D, w błocie G, czyli w osadzie zebranym z cedzideł po saturacyi III, znaleziono alkaliczność = 0. Błota E i F były przygotowane w Laboratoryum, t. j. w warunkach dłuższego działania wapna na sok buraczany i w warunkach dłużej trwającej saturacyi. W związku z tem, chociaż błota E i F były słabo wysładzane, czyli zawierały dość dużo alkalicznego soku, jednak ich alkaliczność jest niższa od alkaliczności fabrycznych i wysładzanych błot A i B.

Gdybyśmy teraz przeliczyli alkaliczności, wyrażone w % CaO, na odpowiadające ilości wody, tworzącej wodzian wapnia $Ca(OH)_2$, to otrzymalibyśmy wartości, które w schemacie analizy zajęłyby pozycyę „woda chemicznie związana“, a niecukier pozorny uległby odpowiedniej redukcyi, jak to wykazano w analizach błot I i II.

W błotach defeko-saturacyjnych mogą się znajdować obok cukrzanów rozpuszczalnych także cukrzany nierozpuszczalne. Jak się zachowują te ostatnie podczas suszenia, jeszcze dokładnie niewiadomo, lecz są zdolne do absorbowania CO_2 z powietrza i prawdopodobnie także zatrzymują wodę chemicznie związaną. Obecność cukrzanów nierozpuszczalnych przyczynia się więc także do powstawania niecukru pozornego.

[1]) Z rozłożeniem cukrzanów kwasem octowym.
[2]) Osad z cedzideł po saturacyi III niewysładzany, wysuszony i sproszkowany.

W błocie II zawartość cukru z rozłożeniem cukrzanów kwasem octowym wynosiła 7,80%, przyczem po uwzględnieniu obecności $Ca(OH)_2$, wyliczonego z alkaliczności, niecukier pozorny zredukował się z 10,59% do 1,83%. W temże błocie II oznaczono cukier bez rozłożenia cukrzanów = 6,00%, zatem były cukrzany nierozpuszczalne. Te ostatnie, w związku z możliwym błędem oznaczenia alkaliczności według mojej metody, wywołały prawdopodobnie obecność jeszcze 1,83% niecukru pozornego.

Sumując powyższe, przychodzę do następujących wniosków:

Pozorny niecukier w błotach defeko-saturacyjnych pochodzi od obecności w błotach wody chemicznie związanej z tlenkiem wapnia, a także, być może, zawartej w cukrzanach.

Pozorny niecukier zwiększa się przez absorbcyę CO_2 podczas suszenia w atmosferze, zawierającej CO_2.

Pozorny niecukier może być zredukowany w znacznej mierze przez prawidłowe oznaczenie alkaliczności.

Opisana metoda oznaczania alkaliczności wymaga jeszcze dalszych studyów w zastosowaniu do błot świeżych i zawierających znaczniejsze ilości nierozpuszczalnych cukrzanów.

Analizy węgla kamiennego.

Podał

Dr. L. Nowakowski.

W r. 1909 Centralne Laboratoryum Cukrownicze wykonało 84 analiz węgla kamiennego, pochodzącego przeważnie z kopalń Zagłębia Dąbrowieckiego. Łącznie z analizami, wykonanemi w latach 1907[1]) i 1908[2]) oraz analizami d-ra H. Licińskiego[3]) i p. Kolendy przedstawiają one już pewien materyał, który może być wykorzystany dla charakterystyki naszych węgli. Z 84 wykonanych analiz zakwalifikowaliśmy do ogłoszenia 56, w pozostałych 28 próbkach nie zdołaliśmy z całą pewnością stwierdzić pochodzenia.

Analizy wykonywano według przyjętych metod, które opisane zostały w tomie XXIX Gaz. Cukr., str. 321.

Próbki brane były przeważnie przez osobę kompetentną i znaczna ich większość zbierana była przez jedną osobę. Próbki te brane były z wagonów, lub też z placu fabrycznego z kupy ze świeżo wyładowanego wagonu. Większość ana-

[1]) Gaz. Cukr. t. XXIX, str. 321.
[2]) Gaz. Cukr. t. XXXI, str. 409.
[3]) Gaz. Cukr. t. XXVIII, str. 221.

№ porządkowy	KOPALNIA	GATUNEK	Rok 1909 Data analizy	% wilgoci	Popiołu w węglu		Użytkowa wartość opałowa	
					wilgotnym	suchym	wilgotnego	suchego
	Kopalnie Dąbrowieckie.							
1	Saturn	gruby	20—IX	9,04	3,26	3,58	6702	7422
2	Saturn	orzech I	14—VII	7,64	6,33	6,85	6489	7093
3	Saturn	—	28—I	6,06	12,85	13,67	6218	6673
4	Saturn	—	20—IV	7,06	9,74	10,54	6073	6576
5	Saturn	—	11—VI	7,55	13,82	14,94	6044	6583
6	Saturn	—	7—IX	5,60	13,97	14,79	6197	6599
7	Saturn	—	7—IX	5,77	13,33	14,15	6235	6651
8	Saturn	—	7—VI	7,39	14,54	15,70	5867	6379
9	Saturn	—	19—VI	8,04	16,26	17,68	5667	6211
10	Saturn	miał	20—IX	10,62	17,19	19,23	5372	6073
11	Renard	groszek	6—VIII	10,19	5,79	6,44	6438	7229
12	Renard	miał	16—VIII	10,97	9,49	10,66	5959	6758
13	Milowice	kostka	14—VII	7,91	10,69	11,61	6136	6717
14	Milowice	kostka	6—XII	9,59	8,37	9,25	6118	6824
15	Milowice	orzech II	16—VII	7,80	6,73	7,29	6496	7092
16	Milowice	orzech II	29—X	9,87	9,99	11,08	6073	6797
17	Kazimierz III	gruby	20—II	11,39	5,05	5,69	6530	7443
18	Kazimierz I	gruby	20—II	11,66	8,11	9,18	6062	6932
19	Kazimierz	—	27—III	12,65	10,07	11,43	5683	6522
20	Kazimierz	pospółka	14—I	8,15	11,50	12,52	6166	6762
21	Kazimierz	pospółka	9—I	8,26	11,93	13,02	5982	6577
22	Kazimierz	orzech III	24—VI	10.44	11,73	13,09	5796	6311
23	Kazimierz	orzech III	17—XII	8,75	8,53	9,34	6250	6901
24	Kazimierz	miał	17—XII	8,66	12,63	13,83	5799	6400
25	Kazimierz	miał	4—III	6,96	16,03	17,22	5719	6188
26	Kazimierz	miał	27—III	9,65	18,06	19,99	5364	5995
27	Feliks	pospółka	20—I	9,04	15,54	17,08	5733	6357
28	Czeladź	orzech I+kostka	15—II	8,55	7,54	8,24	6404	7054
29	Czeladź	orzech I	23—IV	10,56	9,43	10,54	6065	6845
30	Czeladź	orzech III	17—XII	8,53	13,24	14,47	5846	6442
31	Grodziec	brykiety	29—I	6,25	6,52	6,95	7098	7627
32	Grodziec	kostka	20—IX	13,24	4,61	5,31	6022	7050
33	Grodziec	orzech II	20—IX	12,05	6,45	7,33	6041	6940
34	Grodziec	orzech I	15—II	7,74	6,09	6,60	6427	7012
35	Grodziec	orzech I	15—II	7,16	6,48	6,98	6387	6922
36	Grodziec	orzech II	14—VII	11,64	6,37	7,20	6061	6928
37	Grodziec	orzech III	29—X	13,31	7,87	9,08	5701	6655
38	Grodziec	orzech III	4—III	10,02	8,30	9,22	6049	6783
39	Paryż	orzech II	16—VII	10,25	8,44	9,40	6013	6772
	Kopalnie Śląskie							
40	Hohenzollern	kostka	3—V	4,64	4,95	5,19	7258	7639
41	Brandenburg	kostka	14—VII	4,24	6,99	7,29	7220	7564
42	Brandenburg	kostka	25—II	2,92	8,01	8,25	7216	7450
43	Brandenburg	orzech I	1—III	9,17	5,43	5,97	6646	7372
44	Brandenbnrg	orzech II	1—III	9,49	9,10	10,05	6234	6944
45	Florentina	kostka	3—V	5,34	5,27	5,57	7052	7492
46	Schlesien	orzech II	3—V	4,15	8,69	9,07	6976	7315
47	Koenigshütte	orzech II	3—V	5,69	9,23	9,78	6644	7084
48	Koenigsgrube	orzech II	23—IV	3,03	12,78	13,18	6765	6994
49	Wolfgang	orzech I	3—V	3,11	11,56	11,93	6868	7107
50	Luisengrube	orzech	3—VI	4,96	8,94	9,41	6783	7167
51	Luisengrube	miał	3—VI	5,68	18,07	19,15	5761	6142
52	Koenigrube	—	17—VI	4,98	15,65	16,47	6246	6603
53	Luisengrube	drobny I	29—III	2,82	18,46	18,99	6281	6480
	Kopalnie Donieckie							
54	Karpowska	pospółka	13—I	2,47	8,42	8,63	7451	7654
55	Prochorowska	—	27—XII	2,60	8,61	8,84	7361	7572
56	Mandżurska	—	15—XI	7,55	1,81	1,96	7257	7894

liz wykonanych przeznaczona była do oznaczenia skutku użytecznego kotła. Analizy były więc kontrolowane przez doświadczenia kotłowe.

Przy braniu próbek komunikowano nam ze strony dyrekcyi lub administracyi fabryki pochodzenie i gatunek węgla, co z łatwością dało się skontrolować z listami, nadeszłymi z kopalni.

W przeświadczeniu ważności tej kwestyi zwracaliśmy baczną na nią uwagę i w wypadkach pewnych wątpliwości analiz takich nie ogłaszaliśmy.

Powyższe wyjaśnienia komunikujemy dla uniknięcia nieporozumień ze strony osób zainteresowanych.

UWAGI NAD METODAMI
oznaczania alkaliczności błot defeko-saturacyjnych.

Referat wygłoszony na naradach chemików cukrowników w d. 16 stycznia r. b.

przez Janusza Muszyńskiego.

Alkaliczność błota saturacyjnego zależy od: 1) własności buraka, względnie soku dyfuzyjnego; 2) sposobu defekowania i saturowania, t. j. rodzaju nawapniania (nawapnianie suche i mokre), oddzielnego lub łącznego defekowania i saturowania, ilości dodanego wapna, ostatecznej alkaliczności soku, czyli stopnia wysaturowania, temperatury podczas defekacyi i saturacyi. To są najgłówniejsze czynniki, wpływające na własności soku i błota. Sok i błoto są to wartości, które wzajemnie się dopełniają i mogą być porównane do wartości takich, jak np. sinus i cosinus. Nie uwzględniając tych stosunkowo niewielkich ilości amoniaku i wogóle części lotnych, jakie się podczas procesów defekacyi i saturacyi ulatniają, możemy powiedzieć, że suma składników soku dyfuzyjnego, dodanego wapna i spotrzebowanego gazu saturacyjnego równa się sumie składników, zawartych w soku i błocie. Rożnica polega na innem ugrupowaniu, w zależności od procesów chemicznych, jakie zachodzą pomiędzy tymi składnikami. Jeżeli chcemy sok oczyścić, t. j. uwolnić od niecukrów, to tem samem chcemy owe niecukry przenieść jakoby do błota. Praktycznie udaje się nam to tylko częściowo w znaczeniu ilościowem i jakościowem, albowiem niecukry ulegają podczas procesów defekacyi i saturacyi pożądanym lub niepożądanym przekształceniom. Godząc się *par necessité* na częściowe strącenie niecukrów, musimy dbać o to, aby przekształcenia chemiczne w niecukrach szły drogą najbardziej dla fabrykanta pożądaną, t. j. aby z otrzymanego soku módz otrzymać największą ilość najlepszego towaru białego sposobem najtańszym, najłatwiejszym. Z powyższego wynika ważność umiejętnego oceniania i kontrolowania roboty ze składu otrzymanego błota.

Na alkaliczność błota saturacyjnego mało dotąd zwracano uwagi. Dlatego też chciałbym dzisiaj przedstawić Szanownym Kolegom niektóre spostrzeżenia, ja-

kie miałem sposobność zrobić, zajmując się bliżej kwestyą oznaczania alkaliczności. Zastrzegę się, że są to dotychczas spostrzeżenia luźne, opierające się na niewielu doświadczeniach. W pracy, ogłoszonej w Gazecie Cukrowniczej Nr. 7, r. 1909, doszedłem do następujących wniosków: 1) Alkaliczność błota saturacyjnego wysłodzonego nie daje się oznaczyć zwykłą acydymetryczną metodą, ponieważ wapno zawarte w błocie jest w wodzie mało rozpuszczalne. Do mianowania użyłem kwasu szczawiowego $^1/_{10}$-normalnego. Wapno saturacyjne, jeżeli jest alkaliczne, rozprowadzone w wodzie z dodatkiem fenolftaleiny, zabarwia roztwór na czerwono. Przy dolewaniu kwasu szczawiowego roztwór odbarwia się, lecz tylko na krótką chwilę, poczem znowu występuje zabarwienie. Tym sposobem nie można dojść do końca mianowania, albo można, lecz po wielokrotnem dolewaniu kwasu i po upływie znacznego czasu, w zależności od ilości obecnego wapna zasadowego. 2) Dla rozpuszczenia wapna dodawałem 25%-wego roztworu cukru w stosunku 100 *cm*^{3} na $^1/_2$ *g* błota suszonego lub 1 *g* błota świeżego i zawartość kłóciłem w buteleczkach szklanych, zamkniętych, w ciągu 2-ch godzin na mieszadełku mechanicznem. Po takiem mieszaniu uskuteczniałem mianowanie w obecności osadu w tychże buteleczkach. Przy tym sposobie także nie dochodziłem do końca reakcyi odrazu, lecz zmuszony byłem dolewać kwas jeszcze w ciągu jakich 10 minut, poczem już zaróżowienie występowało w bardzo małym stopniu. Tym sposobem dostałem rezultaty z dokładnością mniej więcej $^1/_2$ *cm*^{3} $^1/_{10}$-normalnego kwasu, co się równa $\pm$ 0,14% CaO. 3) Nieuwzględnienie alkaliczności błota w analizie pozornie podnosi ilość zawartych w niem niecukrów, inaczej mówiąc, wytwarza t. zw. niecukier pozorny, albowiem woda związana chemicznie z tlenkiem wapnia (być może, także z nierozpuszczalnymi cukrzanami) nie ulatnia się podczas suszenia błota w celu oznaczenia w niem zawartości wody. Przechodzę teraz do tych nielicznych jeszcze doświadczeń, jakie wykonałem, w celu przekonania się, jaką metodę należy obrać dla oznaczania alkaliczności błota. Przedewszystkiem chciałem się przekonać, jak się zachowuje kwas szczawiowy w obecności czystego węglanu wapnia, a także ile węglanu wapnia rozpuszcza się w 100 *cm*^{3} 25%-wego obojętnego roztworu cukru w warunkach metody, t. j. po kilkugodzinnem mieszaniu na zimno. W tym celu przygotowano chemicznie czysty węglan wapnia przez osadzenie roztworu chlorku wapnia węglanem sodu przy wrzeniu. Osad starannie wymyto wrzącą wodą i następnie wysuszono.

a) 1 *g* $CaCO_3$ mieszano na mieszadle w zamkniętej butelce ze 100 *cm*^{3} świeżo przygotowanego 25%-wego roztworu rafinady, zobojętnionego ługiem potasowym na fenolftaleinę. Roztwór zabarwił się wyraźnie na kolor różowy. Mieszaninę osadu z roztworem zmianowano $^1/_{10}$ n. kwasem szczawiowym. Zużyto 0,2 *cm*^{3} kwasu, co daje w przeliczeniu na substancyę alkaliczność 0,056% CaO.

b) 1 *g* $CaCO_3$ skłócono jak wyżej z 100 *cm*^{3} 25%-wego roztworu rafinady i przefiltrowano. Do zobojętnienia przesączu w przeliczeniu na 100 *cm*^{3} zużyto również 0,2 *cm*^{3} kw. szczaw. $^1/_{10}$ n., co w przeliczeniu na substancyę pierwotną daje alkaliczność 0,056% CaO.

c) W przesączu z punktu powyższego oznaczono ilość CaO wagowo (przez

strącenie CaO szczawianem amonu). Znaleziono w przeliczeniu na substancyę 0,16% CaO.

d) Do 1 *g* $CaCO_3$ dodano 100 cm^3 roztworu wodnego, zawierającego w litrze 10 cm^3 25%-wego amoniaku i 100 cm^3 5%-wego roztworu chlorku amonu. Mieszaninę kłócono jak wyżej i w przesączu oznaczono wagowo CaO. Znaleziono w przeliczeniu na substancyę 0,04% CaO.

e) Do 1 *g* $CaCO_3$ dodano 100 cm^3 roztworu rafinady, zawierającego w litrze 250 *g* rafinady, 10 cm^3 25%-wego amoniaku i 100 cm^3 5%-wego roztworu chlorku amonu. Mieszaninę kłócono jak wyżej i w przesączu oznaczono wagowo CaO. Znaleziono w przeliczeniu na substancyę 0,21% CaO.

Oznacza to, że: 1) czysty węglan wapnia ma odczyn alkaliczny na fenoltftaleinę, kwas szczawiowy jednak w warunkach wykonania wykazuje alkaliczność zaledwie 0,056%, taką więc ilość należy odejmować od wyników oznaczeń alkaliczności w błotach saturacyjnych; 2) 100 cm^3 25%-wego roztworu rafinady rozpuszcza na zimno $0,0016 \times 1,785 = 0,0028$ *g* $CaCO_3$; 3) 100 cm^3 wody, zawierającej amoniak i chlorek amonu (przy reakcyi silnie alkalicznej), rozpuszcza zaledwie $0,0004 \times 1,785 = 0,0007$ *g* $CaCO_3$; 4) obecność chlorku amonu i amoniaku nie zmniejsza rozpuszczalności $CaCO_3$ w roztworze rafinady.

Zupełnie analogiczne oznaczenia wykonano na błocie fabrycznem wysłodzonem, następnie wysuszonem i sproszkowanem.

Rezultaty przedstawia następująca tabelka:

Rodzaj substancyi	Czas kłócenia	Znaleziono % CaO na substancyę a	b	c	d	e
Czysty węglan wapnia $CaCO_3$	4 godz.	0,056 %	0,056 %	0,16 %	0,04 %	0,21 %
Błoto fabryczne I-ej saturacyi. Dawka wapna na saturacyę 2,6% CaO	4 godz.	1,87 „	0,784 „	1,36 „	1,78 „	1,72 „

Rozpatrzmy bliżej poszczególne pozycye, znalezione dla błota fabrycznego. Porównywując *a* z *b*, widzimy, że przy mianowaniu kwasem szczawiowym mieszaniny roztworu razem z osadem dostaliśmy rezultat wyższy, aniżeli przy mianowaniu samego przesączu. Ponieważ, jak już wiemy, kwas szczawiowy nie działa na czysty węglan wapnia, musimy wyprowadzić wniosek, że *w błocie saturacyjnem znajdują się związki, nie rozpuszczające się w roztworze cukru, lecz rozpuszczające przy działaniu kwasu szczawiowego, przyczem związki te reagują na kwas szczawiowy, jak zasady.*

Porównywając *b* z *c*, widzimy, że roztwór cukru rozpuszcza znaczną ilość soli wapiennych, z których tylko część reaguje alkalicznie.

Porównywając wreszcie *c*, *d* i *e*, widzimy, że chlorek amonu ułatwia rozpuszczalność soli wapiennych, niezależnie od obecności lub nieobecności cukru.

Wyniki powyższe potwierdzają jednocześnie podstawowość metody Osta, proponującej dla oznaczenia cukru w błotach saturacyjnych użycie chlorku lub azotanu amonu, w celu rozłożenia czyli rozpuszczenia cukrzanów.

Przechodzę teraz do kwestyi, czy, w celu oznaczenia alkaliczności błota saturacyjnego, nie może być zastosowana inna metoda pośrednia.

Robert Brandenburg (Chemiker Zeitung 1909, Nr. 99) robił próby oznaczania CaO w cemencie przez destylacyę z solami amonowemi. Z natury cementów wypływało, że należało użyć, jako środka rozpuszczającego, alkoholu absolutnego. Oznaczenie polegało na destylacyi wydzielającego się amoniaku do mianowanego kwasu siarczanego. Próba z rodankiem amonu, który rozpuszcza się względnie dobrze w alkoholu absolutnym, nie udała się, albowiem rodanek amonu rozkładał się podczas destylacyi. Zadawalniające rezultaty otrzymano z bromkiem amonu. Tą metodą Brandenburg oznaczał CaO w wapnie palonem o zawartości 99,1% CaO i znalazł 99,03%, 99,045%, 99,09% CaO, t. j. otrzymał wyniki ścisłe.

Węglan wapnia $CaCO_3$ zachowywał się obojętnie podczas destylacyi. Metoda ta w zastosowaniu do błot saturacyjnych byłaby zanadto kłopotliwa, ponieważ należałoby błoto uprzednio suszyć, aby módz operować z alkoholem absolutnym. Przy destylacyi zaś w roztworze wodnym niewątpliwie występowałby rozkład użytej soli amonowej, zwłaszcza w obecności nieraz znacznych ilości substancyi organicznych i cukru zawartego w błotach saturacyjnych.

Na zebraniu cukrowników niemieckich w Halli w dniu 16 listopada 1909 r. prof. Herzfeld komunikuje między innemi: „Oznaczanie alkaliczności w błocie jest „tak uproszczone, iż nie przedstawia żadnych poważniejszych trudności. Z pora- „dy d-ra Heyera z Dessau przygotowywaliśmy roztwór wodny azotanu amonu, „którym zalewaliśmy błoto w stosunku 177 *cm* na 53 *g* błota. Masę dobrze roz- „tartą w miseczce filtrowaliśmy na zimno i przesącz polaryzowaliśmy, w celu „oznaczenia cukru. W obecności azotanu tlenek wapnia i wodzian wapnia błota „saturacyjnego zamienia się na azotan wapnia i wolny amoniak, który oznacza się „przez mianowanie 10 cm^3 przesączu kwasem próbnym. Tym sposobem ozna- „czenia alkaliczności i cukru idą równolegle i z dużą szybkością“.

W tym kierunku zrobiliśmy następujące doświadczenia:

Przygotowano sztuczną mieszaninę chem. czystych preparatów wodzianu wapnia $Ca(OH)_2$ i węglanu wapnia ($CaCO_3$). Stosunek wodzianu wapnia do węglanu wapnia wynosił około 20 : 100.

Płyn Nr. 1. 125 *g* cukru rozpuszczono w wodzie, zobojętniono ługiem potasowym na fenolftaleinę do słabego zabarwienia i dolano wody do kreski. (Roztwór cukru wodny 25% obj.).

Płyn Nr. 2. 50 *g* chem. czystego azotanu amonu rozpuszczono w wodzie do 500 cm^3.

Płyn Nr. 3. 125 *g* cukru i 50 *g* azotanu amonu rozpuszczono w wodzie do 500 cm^3.

a) 1 *g* mieszaniny powyższej zalano w butelce z korkiem szklanym 100 cm^3 płynu Nr. 1. Butelkę postawiono na mieszadełku mechanicznem na 4 godziny. Mianowano roztwór razem z osadem $^1/_{10}$ n. kwasem szczawiowym *wobec fenolftaleiny.*

b) 1 *g* mieszaniny powyższej zalano jak wyżej 100 *cm*³ płynu Nr. 1. Dalej jak wyżej. Zawartość przefiltrowano i 50 *cm*³ przesączu mianowano $^1/_{10}$ n. kwasem szczawiowym *wobec fenolftaleiny*.

c) 1 *g* mieszaniny powyższej zalano jak wyżej 100 *cm*³ płynu Nr. 2. Dalej jak wyżej. Przefiltrowano i 50 *cm*³ przesączu mianowano kwasem siarczanym $^1/_{10}$ n. *wobec metyloranżu*.

d) 1 *g* mieszaniny powyższej zalano jak wyżej 100 *cm*³ płynu Nr. 3. Dalej jak wyżej. Przefiltrowano i 50 *cm*³ przesączu mianowano $^1/_{10}$ n. kwasem siarczaj nym *wobec metyloranżu*.

e) 1 *g* mieszaniny powyższej zalano jak wyżej 100 *cm*³ płynu Nr. 2. Dalej jak wyżej. Przefiltrowano i 50 *cm*³ przesączu mianowano kwasem siarczanym $^1/_{10}$ n. *wobec fenolftaleiny*.

f) 1 *g* mieszaniny powyższej zalano jak wyżej 100 *cm*³ płynu Nr. 3. Dalej jak wyżej. Przefiltrowano i 50 *cm*³ przesączu mianowano kwasem siarczanym $^1/_{10}$ n. *wobec fenolftaleiny*.

Te same oznaczenia i w tych samych warunkach wykonano z błotem fabrycznem saturacyi I-ej. Dawka wapna na defeko-saturacyi wynosiła 2,6%. Cukru w błocie znaleziono bez rozłożenia cukrzanów 6,4% i po rozłożeniu (kwasem octowym) 6,8%.

Rezultaty uwidocznia następująca tabelka:

Rodzaj substancyi	Czas kłócenia	Znaleziono alkaliczność % CaO a	b	c	d	e	f
Mieszanina $Ca(OH)_2$ + + $CaCO_3$	4 godz.	15,54%	14,056%	13,16%	13,49%	11,82% ?	9,96%
Błoto fabryczne I saturacyi. Dawka wapna 2,6%	4 godz.	1,12%	0,168%	6,55%	6,16%	1,00% ?	0,89% ?

Rozpatrzmy znowu rezultaty otrzymane.

Widzimy, że w mieszaninie, zawierającej około 20% $Ca(OH)_2$ i 80% $CaCO_3$ i nie zawierającej żadnych innych związków, 25%-wy roztwór cukru rozpuszcza prawie całą ilość obecnego wodzianu wapnia (w *b* 14,056% CaO zamiast 15,54%), a kwas szczawiowy $^1/_{10}$ n., dodawany do mieszaniny roztworu z osadem, wykrywa zgoła całkowitą jego ilość (w *a* 15,54%). Przejście barwy przytem jest zupełnie wyraźne (przy fenolftaleinie) i zabarwienie nie powraca. Inaczej nieco rzecz się przedstawia przy analizie błota fabrycznego. Tutaj *po 4-ch godzinach kłócenia z roztworem cukru musiano uskuteczniać domianowywanie w ciągu 10-ciu minut, poczem po upływie dłuższego czasu wystąpiło jeszcze różowe zabarwienie*. Otrzymana liczba 1,12% jeszcze jest niższa od rzeczywistej o wartości $^1/_2$ *cm*³ $^1/_{10}$ n. kwasu, czyli w przeliczeniu na 100 substancyi pierwotnej o 0,14% CaO. Porównywając *a* z *b*, widzimy, że 0,168% stanowi zaledwie część 1,12%, czyli że kwas szczawiowy w błocie fabrycznem wykazuje alkaliczność nietylko związków rozpuszczalnych w roztworze cukrowym, czyli nietylko wolnego wapna, lecz i innych związków nierozpuszczalnych.

Stosunek *a* do *b* prawdopodobnie inaczej się przedstawia w błocie świeżem niesuszonem.

Kolumny *c* i *d* przedstawiają rezultaty mianowań przesączów kwasem mineralnym (siarczanym) wobec metyloranżu. Otrzymujemy tutaj rażące różnice, *zależnie od badanej substancyi.* Rezultaty w *c* otrzymano na roztworze substancyi w wodnym roztworze azotanu amonu, rezultaty w *d*—w roztworze cukru i azotanu amonu.

Wydzielony amoniak mianowano kwasem mineralnym *wobec metyloranżu.* W mieszaninie wodzianu wapnia i węglanu wapnia otrzymano wyniki nieco niższe od istotnych, *w błocie zaś fabrycznem rażąco wyższe.* Zjawisko to musimy objaśnić sobie tylko tem, że z błota saturacyjnego przechodzą do roztworu sole słabych kwasów (kwasów organicznych, kwasu węglowego), które, jak wiadomo, reagują na metyloranż zasadowo. Rezultat mianowania jest wywołany obecnością nietylko wolnego amoniaku, lecz również węglanów i organatów alkaliów.

Kolumny *e* i *f* przedstawiają rezultaty mianowań analogicznych przesączów kwasem mineralnym *wobec fenolftaleiny.* Tutaj otrzymujemy rezultaty rozbieżne, ponieważ sam azotan amonu jest kwaśny na fenolftaleinę, a mianowanie wobec tego wskaźnika jest zgoła niemożliwe.

Wyprowadzamy z powyższego wniosek, że oznaczanie alkaliczności w błotach saturacyjnych metodą acydymetryczną po dodaniu azotanu lub chlorku amonu jest wprawdzie proste, *lecz nie daje tego, co chcemy rozumieć pod słowem alkaliczność.* W samej rzeczy, alkaliczność błota ma nas pouczać, ile wapna zostawiamy w błocie, czy to w postaci wapna wolnego, czy w postaci nierozpuszczalnych cukrzanów, jednem słowem, ma nas pouczać, czy racyonalnie i ekonomicznie prowadziliśmy defekacyę i saturacyę.

Nowsze spostrzeżenia warsztatowe wykazują niejaką korelacyę między prawidłowym biegiem roboty na stacyi błotniarek a alkalicznością błota saturacyjnego. Wiadomo, że zimna defekacya i zimna saturacya prowadzi do zabijania się błotniarek. Objaśniamy to warunkami tworzenia się szlamistych cukrzanów wielowapiennych, trudno saturujących się na zimno. Obecnie wszystkie fabryki, jeżeli nie zaczynają, to przynajmniej kończą defekacyę i saturacyę w temperaturze nie niższej od 75—80^0 C. pod grozą złego funkcyonowania błotniarek. Prawidłowa kontrola temperatury defekacyi i saturacyi, kontrola alkaliczności soku defekowanego i saturowanego pouczają nas nietylko o procesach w nich zachodzących, lecz o racyonalności danej roboty. W bezpośrednim związku z nią znajduje się alkaliczność błota saturacyjnego. Opracowanie praktycznej i jednocześnie racyonalnej metody oznaczania alkaliczności powiększy ilość tak nielicznych probierzy, jakimi rozporządza dotychczas technik cukrowniczy, jest zatem potrzebą palącą. W metodzie zalewania błota 25%-wym roztworem cukru i mianowania $^1/_{10}$ n. kwasem szczawiowym jeszcze pozostaje niewiadomem, jakie, prócz wapna i wolnych alkaliów, zasadowe związki wchodzą w grę, choć już wiemy, że cukrzany stanowią tylko małą ich cząstkę. Być może, że dalsze prace i metody inne rzucą w tej mierze pewne światło.

Doświadczenia nad działaniem podsiarczynów na soki dyfuzyjne.[1]

PODALI

Dr L. Nowakowski i J. Muszyński.

W ubiegłej kampanii wiele cukrowni stosowało podsiarczyny (redo i natryt) do soku dyfuzyjnego. Odczynnik ten, który dotychczas miał na celu odbarwianie soku gęstego i ułatwienie krystalizacyi cukru w pierwszym rzucie, wchodził w nowy okres działania: miał on oddziaływać na niecukry soku dyfuzyjnego w ten sposób, że dawkę wapna obiecywano redukować do 1%, a nawet niżej. Drogą czysto dedukcyjną na zasadzie rachunku prawdopodobieństwa usiłowano nadać odczynnikowi temu takie reakcye, któreby uzasadniły racyę redukcyi dawki wapna. Przyznać się należy, że i piszący te słowa byli pod urokiem tych nowych, a raczej starych, lecz świeżo zastosowanych reakcyi, dopóki obserwacye w fabryce nie zmusiły do krytyczniejszych refleksyi.

W ostatniej kampanii niektóre cukrownie notowały, że, dzięki stosowaniu podsiarczynów, mogły obniżyć dawkę wapna do 1,0%, a nawet do 0,7% na buraki. Przerób przytem był normalny, cukier otrzymywano ładny. Te zjawiska objaśniano w następujący sposób: Jak wiadomo, do strącenia niecukrów soku dyfuzyjnego wystarcza około 0,3% wapna. Nadmiar zaś dodajemy dlatego, aby ułatwić cedzenie przez porwanie włókien zawieszonych w soku przez osad węglanu wapnia *in statu nascendi*, oraz dla usunięcia barwnika, niestrącalnego przy pomocy wapna. Podsiarczyny, jak wiadomo, odbarwiają intensywnie soki dyfuzyjne, nadając im odcień brudno-szary. Ta reakcya uzasadnia przypuszczenie, że część nadmiaru wapna mogłaby być usunięta przy stosowaniu podsiarczynów. Czy jednak i włókno zawieszone oraz inne związki, dla których nadmiar wapna jest stosowany, mogłyby być unieszkodliwione przez podsiarczyny, to kwestya ta jest niezmiernie trudna do rozwiązania i jedynie drogą uboczną mogłaby być cokolwiek wyjaśniona. Stosowanie podsiarczynów (redo i natrytu)

[1] Według przyjętej nomenklatury przez nasze organizacye chemiczne, sole kwasu $H_2S_2O_4$ nazywają się podsiarczynami, a nie hydrosiarczynami, jak dotychczas te związki nazywaliśmy. Wobec powyższego w referacie drukowanym używam nazwy przyjętej: kwas podsiarkawy, podsiarczyny *Autor.*

do soku dyfuzyjnego jest rzeczą najzupełniej nową i dlatego zasługuje na specyalne studya. U nas kwestya ta nabiera specyalnego znaczenia, bo, jak się rzekło, większość naszych cukrowni robiła próby ze stosowaniem redo lub natrytu, lub też obydwóch odczynników do soku dyfuzyjnego; niektóre zaś cukrownie pracowały całą kampanię, stosując redo do soków dyfuzyjnych.

Z tych więc względów, a również na skutek uchwały powziętej przez Kuratoryum naszego Laboratoryum, przystąpiliśmy do zbadania powyższej kwestyi.

Studya nasze miały na celu: 1) zbadać możliwy efekt chemiczny, jaki ewentualnie zachodziłby podczas działania podsiarczynów na soki dyfuzyjne; 2) sprawdzić, czy redukcyę wapna istotnie przypisać należy działaniu podsiarczynów, czy też innym czynnikom. Praca więc nasza posiada podwójny charakter. W pierwszym dziale opierać się będziemy na liczbach, otrzymanych z analiz produktów podsiarkowanych i wolnych od podsiarczynów; w drugiej części opierać się będziemy na doświadczeniach technicznych, wykonywanych na warsztatach fabrycznych.

W celu zbadania ewentualnego efektu chemicznego działania redo, mieliśmy na uwadze kwestyę, jak działają podsiarczyny na związki pektynowe soku buraczanego i na związki azotowe.

Doświadczenie A. Działanie podsiarczynów na związki pektynowe soku buraczanego. Z soku wyciśniętego z miazgi buraczanej odebrano po 300 *cm*³ soku do dwóch kolb A i B.

Zawartość kolby A zagrzano do 70° C., dodano 1,5% chem. czyst. wapna suchego i odsaturowano w temperaturze 80° C. do alkaliczności 0,09. Po odfiltrowaniu sok zanalizowano.

Zawartość kolby B zadano 0,3 *g* = 0,1% podsiarczynu sodu (blankit), ogrzewano w temperaturze 70° C. w ciągu 1 godziny, następnie dodano 1,5% CaO, silnie wymieszano i odsaturowano w temperaturze 80° C. do alkaliczności 0,085. Sok wyciśnięty z buraków zawierał:

Bx. 22,75, cuk. 19,95, czyst. 87,7. W 100 *g* soku floroglucydu 0,285.

	Sok saturow. A bez podsiarczynu	Sok saturow. B z podsiarczynem
Brix	22,9	22,4
Cukru	20,6	20,3
Czystość	89,96	90,62
Alkaliczność	0,09	0,085
Floroglucydu	0,109	0,0812
Florogl. na 100 Bx'a	0,476	0,362
	Błoto z soku A	Błoto z soku B
Cukru	36,9	35,3
CaO	24,8	21,1
Floroglucydu	0,49	0,75
Florogl. na 100 CaO	1,98	3,55

Z powyższego wynika, że przy dawce 0,1% podsiarczynu sodu dadzą się zauważyć zmniejszone ilości związków pektynowych w sokach saturowanych. Powyższe doświadczenie było kilkakrotnie sprawdzone i dawało zawsze mniejsze ilości związków pektynowych w sokach saturowanych podsiarkowanych, jednak w granicach zmiennych.

Doświadczenie B. Dla bliższego przekonania się o działaniu podsiarczynu sodu na związki pektynowe, badano działanie tego odczynnika na roztwór wodny gumy arabskiej. Jak wiadomo, guma arabska jest to konglomerat związków pektynowych, w których przeważa kwas arabinowy. Doświadczenia przeprowadzono w podobny sposób, jak z sokiem buraczanym.

5 *g* kupnej gumy arabskiej (gummi arabicum) rozpuszczono w 200 cm^3 wody. Roztwór podzielono na 3 części: I, II i III.

50 cm^3 roztworu gumy I-ej ogrzewano na kąpieli wodnej 1 godzinę, poczem dodano 1 *g* chem. czyst. CaO i przecedzono. W przesączu oznaczono związki pektynowe i znaleziono w 100 cm^3 roztworu 1,207 *g*.

Następnie wzięto 50 cm^3 roztworu II-go, dodano 3 *g* podsiarczynu sodu ogrzewano na kąpieli wodnej 1 godzinę. Zauważono osad, który spłynął do góry. Gdy temperatura opadła do 80° C., dodano 5 *g* CaO i po wymieszaniu przefiltrowano. W 100 cm^3 znaleziono 1,128 *g* związków pektynowych. Czyli w danym wypadku podsiarczyn wytrącił 6,54% związków pektynowych. Oznaczono również ilość tych związków, znajdujących się w osadzie wapiennym i znaleziono 0,079 *g*, czyli liczbę arytmetyczną, wypadającą z rachunku.

Jeszcze więcej związków pektynowych wytrącił podsiarczyn sodu według poniższego doświadczenia:

Do 50 cm^3 roztworu gumy arabskiej dodano 5 *g* podsiarczynu sodu i gotowano na siatce w ciągu 1 godziny. Następnie ostudzono i dodano 8 *g* CaO, w przesączu znaleziono 0,7976 *g* pentozanów, czyli tą drogą wyosobniliśmy 66,08% pektynów. Działanie więc podsiarczynu należy rozumieć w tym sensie, że po nawapnieniu i saturacyi otrzymujemy w przesączu mniej tych związków.

Odgrywa tu wielką rolę gotowanie z podsiarczynem. W niższej ciepłocie podsiarczyn na związki pektynowe wcale nie działa. Widocznem to będzie z poniższego doświadczenia.

Doświadczenie C. Działanie podsiarczynu na związki pektynowe w niższej temperaturze. Sok wyciśnięty z miazgi buraczanej podzielono na dwie części a i b:

a) Do kolby wlano 400 cm^3 soku, dodano 8 *g* chem. czyst. CaO, mieszano w temperaturze pokojowej w ciągu 2-ch godzin, a następnie wstawiono do kąpieli wodnej, ogrzanej do 60° C. na 1 godzinę. Temperatura soku nie przekraczała 40° C. Następnie odsaturowano do alkaliczności 0,0728.

b) Do drugiej kolby wlano 400 cm^3 soku dodano 2 *g* podsiarczynu sodu=0,5% i 8 *g* CaO. Następnie postępowano w analogiczny sposób, jak wyżej. Odsaturowano do alkaliczności 0,0784.

Otrzymano następujące rezultaty:

Sok buraczany: Bx. 25,6, cuk. 22,9, czyst. 89,45. Floroglucydu w 100 *g* 0,3918 na 100 cukru 1,71.

	Sok saturowany bez podsiarczynu	Sok saturowany z podsiarczynem
Brix	25,1	25,9
Cuk.	23,85	23,25
Czyst.	93,0	89,8
Alkal.	0,0728	0,0784
Floroglucydu	0,0878	0,0973
Florogl. na 100 cuk.	0,35	0,37
	Błoto bez podsiarcz.	Błoto z podsiarcz.
CaO	21,32 %	21,52
Floroglucydu	0,52	0,50
Florogl. na 100 CaO	2,33 %	2,32 %

W warunkach więc zimnej defekacyi podsiarczyn nie działa na związki pektynowe.

Te trzy doświadczenia wykazują, że podsiarczyn użyty w większych ilościach w wyższej temperaturze działa na związki pektynowe w ten sposób, że przekształca pewną część w związki, dające z wapnem sole nierozpuszczalne.

Nie będziemy tu wchodzili w bliższe objaśnienie tej reakcyi i stawiali odpowiednich hypotez, zamało bowiem materyału ku temu posiadamy. Również z powyższego nie wyprowadzamy wniosku, że reakcya taka zachodzić ma w warunkach fabrycznych. Do takiego uogólnienia konieczne są obserwacye fabryczne.

Doświadczenie D. Wpływ podsiarczynów na związki azotowe soków buraczanych. W analogiczny sposób badano wpływ podsiarczynów na związki azotowe soku buraczanego, 5 *l* soku, wyciśniętego z buraków, podzielono na dwie porcye I i II. Do I-ej porcyi dodano 25 *cm*³ podsiarczynu wapnia (redo) i ogrzano do 80° C., II-gą porcyę ogrzano do 80° C. Obydwa soki zdefekowano 60 *g* CaO (= 3%) i wysaturowano na gorąco. Z przesączów wzięto próby, które zanalizowano. Skład soków był następujący:

Sok surowy: Bx. 19,7, cuk. 17,57, czyst. 89,2. Azot ogólny 0,1405% V.

	Sok bez reda					Sok z redem				
	Bx	Cuk.	Czyst.	Alk.	N	Bx	Cuk.	Czyst.	Alk.	N ogól.
Sok saturowany I	19,6	17,18	87,6	0,238	0,082	20,3	17,16	84,53	0,484	0,087
„ saturowany II	19,9	17,89	89,9	0,106	0,081	19,5	18,03	92,46	0,072	0,082
	woda	pol.	CaO	—	N	woda	pol.	CaO	N og.	—
Błoto	1,09	9,8	41,85	—	0,70	1,11	17,4	36,9	0,756	—

Otrzymane rezultaty świadczą, że podsiarczyn na azot soków buraczanych nie wywiera żadnego wpływu, gdyż w sokach i błotach znaleziono jednakowe ilości.

Doświadczenia fabryczne. Jak to wyżej powiedziano, doświadczenia fabryczne miały na celu zbadać, czy reakcye, które zauważyliśmy nad sokami wyciśniętymi z buraków przy doświadczeniach laboratoryjnych, zachodzą również w warunkach fabrycznych. Oprócz tego mieliśmy zadanie sprawdzić, czy istotnie podsiarczyny oddziaływują na soki dyfuzyjne w ten sposób, że dawkę wapna można zredukować do 1%. Do wykonania tych doświadczeń zaofiarowano nam cukrownię „Trawniki". Trudno było o lepszy wybór. Cukrownia należy do typu nowozbudowanych, przerób jest szybki i gładki. Miło więc nam jest na tem miejscu złożyć podziękowanie Dyrekcyi cukrowni, mianowicie p. Zb. Kozarzewskiemu za danie nam możności wykonania poniższych doświadczeń oraz za pomoc w ich wykonaniu.

Dla zoryentowania się, w jakich warunkach wykonywane były doświadczenia, przytaczamy poniżej sposób prowadzenia roboty w cukrowni „Trawniki". Baterya dyfuzyjna składała się z 14-tu dyfuzorów, pracowano na $12^1/_2$ dyfuzorach. Ładunek dyfuzora wynosił 46 cent., odciągano soku 112% o ciężarze właściwym 1,065. Maksymalna temperatura na dyfuzyi wynosiła 85—90° C. Mierniki zaopatrzone były w mieszadła. W ogrzewaczach do soku dyfuzyjnego osiągano temperaturę 75—80° C. W tejże temperaturze odbywała się defekacya i I-a saturacya. Do II-ej saturacyi dochodził odciek jasny od I-ej cukrzycy i wrzut mączki żółtej. Alkaliczność na I-ej saturacyi utrzymywano 0,1, na II-ej saturacyi 0,04, na III-ej saturacyi siarkowano do alkaliczności 0,01%. Na I-ą defekacyę szło 2,6% do 2% wapna w postaci mleka wapiennego, na II-gą saturacyę dodawano 0,25% wapna, III-ą saturacyę zaczynano kwasem węglowym, kończono kwasem siarkawym.

Podczas doświadczeń sposób roboty utrzymany był z tą różnicą, że przy dodawaniu redo zmniejszano stopniowo dawkę wapna.

Doświadczenia nasze były przeprowadzone w ten sposób, że:

1) w okresie czasu od 10 listopada r. z. do 12 listopada włącznie dodawano redo do soku dyfuzyjnego w ilości 80 *g* na 20 *hl* soku, czyli 0,027% na 100 cz. cukru. Pracowano więc z redo 3 dni i 3 noce. Podczas tego zbierano próbki przeciętne soku dyfuzyjnego, saturacyi I-ej i II-ej i analizowano;

2) w okresie od 13 listopada do 15 listopada pracowano bez reda. Reszta roboty pozostała bez zmiany. Próbki zbierano do analizy;

3) w okresie od 17 listopada do 19 listopada włącznie pracowano z podwójną dawką reda, mianowicie 160 *g* reda na 20 *hl* soku, czyli 0,054% na 100 cz. cukru. Inne stacye bez zmiany;

4) w okresie od 20 listopada do 21 listopada włącznie przestano dawać redo do mierników.

Zbieranie próbek uskuteczniano w ten sposób, że z każdego miernika odbierano miarkę soku idącego do mierników nieredozowanego i po redozowaniu taką miarkę redozowanego. Próbki brano z rury doprowadzającej sok surowy i z rury odprowadzającej sok wyredozowany. Średnie próby odpowiadały sześciu kolejno idącym dyfuzorom.

Jak to wyżej powiedziano, do saturacyi II-ej dodawano odciek jasny w zmiennych ilościach, a wrzut mączki żółtej w ilościach mierzonych, efekt więc chemiczny działania redo można było śledzić jedynie do saturacyi I-ej włącznie i dlatego ograniczyliśmy się analizami do tej właśnie stacyi.

Do czasu rozpoczęcia prób stan fabrykacyi przedstawiał się w następujących liczbach:

Sok dyfuzyjny	Bx. 16,2	czyst. 88,3	
„ po I-ej saturacyi	„ 14,88	„ 88,3	alk. 0,10
„ „ II-ej „	„ 18,1	„ 89,3	„ 0,04
„ „ III-ej „	„ 21,88	„ 89,2	„ 0,01
„ gęsty	„ 48,3	„ 90,1	
Cukrzyca I-sza	„ 93,0	„ 87,4	
Odciek jasny	„ 77,7	„ 84,2	
Odciek ciemny	„ 81,0	„ 77,8	
Wrzut mączki żółtej	„ 97,3	„ 93,4	
Melas	„ 82,8	„ 60,5	

Wysłodziny 0,38. Woda dyfuzyjna 0,11. Błoto 1,1%.

Pierwsze pytanie, jakie postawiliśmy sobie, było przekonanie się, czy nie zachodzą jakie przeobrażenia w soku dyfuzyjnym pod działaniem podsiarczynów. Że podsiarczyn na soki dyfuzyjne działa chemicznie, widocznem jest już z zewnętrznego wyglądu. Pod wpływem podsiarczynu sok dyfuzyjny przejaśnia się, przybierając barwę brudno-żółtą.

Dla odpowiedzi na postawione zapytanie, przeciętną próbę soku dyfuzyjnego surowego i redozowanego zanalizowano.

Analizy dały następujące rezultaty:

	Bez reda	0,027% redo	Bez reda	0,027% redo	Bez reda	0,056% redo	Bez reda	0,056% redo
Brix	14,94	14,97	15,67	16,02	16,7	16,95	15,5	15,6
Cukier	13,37	13,48	13,91	14,01	15,19	15,27	13,83	13,8
Czystość	89,5	90,05	88,8	87,4	90,9	90,9	89,1	88,5
Kwasow., cm^3 $^1/_{10}$ NaOH	14	12,4	12,0	12	14	14	12,4	12,4
Azot białkowy. . . .	0,0191	0,0177	0,0253	0,0159	0,013	0,0148	0,0125	0,0123
„ w 100 cz. Bx'a .	0,142	0.131	0.182	0,113	0,074	0,096	0,093	0,092
Pentozany	0,1214	0,1213	0,1752	0 1715	0,0456	0.0366	0,0692	0,0786
„ w 100 cz. Bx'a	0,908	0,899	1,259	1,224	0,300	0,240	0,500	0,568
	I		II		III		IV	

Z analiz powyższych wynika, że redo na spółczynniki czystości soków oraz na ich kwasowości nie działa. Natomiast pewne różnice otrzymujemy tu dla azotu białkowego. Lecz i tu nie można wyprowadzać wniosku, że azot białkowy strąca się przy pomocy podsiarczynów, w próbkach bowiem I i II oznaczano azot

białkowy w sokach nieredozowanych zimnych, w redozowanych zaś zagrzanych. Wiadomo jednak, że pod wpływem temperatury azot białkowy się strąca i dlatego mogliśmy otrzymać rezultaty mniejsze. Próbki III i IV obrabiano w ten sposób, że sok surowy nieredozowany zagrzewano do 80° C., filtrowano przez bibułę i analizowano. Sok zaś redozowany ogrzewano do 80° C., filtrowano i analizowano. Widzimy, że w tych warunkach wykonane doświadczenie nie wykazuje prawie różnic w azotach białkowych, znajdywane bowiem różnice są tak nieznaczne, że mogą pochodzić od błędów analitycznych.

Co się tyczy związków pektynowych, to we wszystkich czterech próbkach różnic prawie nie było. Pewne niezgodności są tak niewielkie, że należy je kłaść na karb niedokładności analitycznych.

Efekt chemiczny redozowania soków dyfuzyjnych w saturacyi. Soki dyfuzyjne redozowano w ilości 0,027% redo na 100 cukru. Robotę prowadzono w następujący sposób: Do 20 *hl* soku dyfuzyjnego w mierniku dodawano 80 *g* redo. Ilość tę zalewano wiadrem zimnej wody i po wymieszaniu wstrzykiwano ręczną pompką od dołu. Tak pracowano w okresie od 10 do 17 listopada. Nie widząc pożądanego efektu, podwojono dawkę odczynnika, mianowicie do 160 *g*, czyli 0,054% na 100 cukru.

W czasie prowadzenia roboty z redo badano codziennie redo na jego stałość. W braku odpowiednich metod posiłkowano się następującym sposobem oznaczania: 1 *g* redo rozpuszczano w 500 cm^3 świeżej wody. W tej koncentracyi redo rozpuszczało się w zupełności. Z roztworu tego niefiltrowanego brano 25 $cm^3 = 0,05$ *g* redo i mianowano przy pomocy indyga, otrzymanego przez rozpuszczenie 0,5 *g* w 1000 cm^3 wody. Mianowanie prowadzono do wystąpienia niebiesko-zielonej barwy.

Jednocześnie oznaczano kwasowość tegoż roztworu przez mianowanie 50 cm^3 = 0,1 *g* redo przy pomocy $^1/_{10}$ n. ługu potasowego wobec fenolftaleiny. Zauważono, że redo świeże w formie ciasta posiada odczyn alkaliczny, roztwór zaś wodny tegoż reda posiada odczyn kwaśny.

Rezultaty widoczne są z poniższych liczb:

Data	Czas od rozpoczęcia beczki	Siła odbarwienia zużyto cm^3 indyga subst. 0,05 *g*	Kwasowość zużyto cm^3 $^1/_{10}$ KOH, subst. 0,1 *g*
9 listopada	Beczka zużyta w połowie	37,8	—
12 „	„ na ukończeniu	26,7	2,0
15 „	„ świeżo rozpoczęta	41,4	1,0
17 „	„ „	50,6	1,2
18 „	„ „	68,5	1,4
19 „	„ „	64,0	1,2
20 „	„ „	38,6	2,0
21 „	„ „	38,1	2,2
22 „	„ na ukończeniu	48,2	2,2

Nadmienić tu należy, że redo przechowywano w beczkach w ten sposób, że otworzoną beczkę do użytku trzymano na północnem oknie budynku fabrycznego

przy krajalnicy. Okno przysłaniano od wnętrza fabryki drewnianą okiennicą. Temperatura zewnętrzna wynosiła od + 5° do — 1° R. W ten sposób redo było zasłonięte od działania promieni słonecznych. Liczby powyższe wykazują, że redo przechowywało się bardzo dobrze. Dalej skonstatowaliśmy, że główna siła odbarwienia znajduje się w gęściejszem cieście, płyn górny posiada mniejszą siłę odbarwiającą i większą kwasowość. Wreszcie z powyższych liczb wypływa, że w miarę stania siła odbarwienia reda zmniejsza się. Z redozowanych w ten sposób soków zbierano próbki do analizy: soku dyfuzyjnego, soku saturowanego I i II i następnie analizowano.

Odnośnie wykonywania analiz nadmienić należy, że białko oznaczano metodą Stutzera, a pentozany metodą Tollensa. W fabryce wykonywano zaraz po odebraniu próby przeciętnej następujące oznaczenia: Brix, polaryzacyę i kwasowość. Oprócz tych, strącano białko płynem Stutzera i zbierano na znaczonym sączku, który następnie już na miejscu w Warszawie spalono sposobem Kjeldahla. Również i związki pektynowe w fabryce przygotowano do oznaczenia w Laboratoryum Warszawskiem w ten sposób, że do flaszki z korkiem szlifowanym wzięto z próby przeciętnej 25 *cm*³ soku, zalano 100 *cm*³ 12%-wego kwasu solnego i przechowano do uskutecznienia oznaczenia. Zaznaczyć tu musimy, że, jakkolwiek metoda Tollensa nie daje faktycznej zawartości pentozanów w sokach buraczanych, to jednakże dla oznaczeń porównawczych posiada wartość niezaprzeczoną.

Analizy dały następujące wyniki (p. tabl. na str. 437).

Wykonane z dużym nakładem pracy analizy, niestety, nie dają odpowiedzi na postawione zapytania. Oto przedewszystkiem widzimy, że obchodzące nas tu związki pektynowe występują w sokach w zmiennych bardzo ilościach. Jeden dzień różnicy w burakach, względnie jednolitych, daje liczby w obliczeniu na 100 Bx'a: 1,50, 0,899, 1,224, 0,722, 0,66, 0,568. Liczby te nie mogą być miarodajnemi przy porównaniu i dlatego wniosków z nich nie wyprowadzamy.

I z liczb, odnoszących się do azotu białkowego, nie wyprowadzamy też wniosków, otrzymywaliśmy bowiem tak małe wartości dla azotu, że nie mogą one służyć jako liczby porównawcze.

Obserwacye fabryczne. W trakcie zbierania próbek robiliśmy doświadczenia, mające stwierdzić, czy redozowanie soków dyfuzyjnych obniża dawkę wapna. Próby nasze wykonywaliśmy w cukrowniach „Trawniki“ i „Łanięta“, oprócz tego zasięgaliśmy wiadomości od tych cukrowni, które odnośne próby robiły. Sądząc z pasków kampanijnych, można utrzymywać, że przeciętnie nasze cukrownie w ostatnich czasach pracują z 2% wapna. Na te redukcye wapna wpłynęły doświadczenia, jakie robiono w swoim czasie z wynalazkiem d-ra Kowalskiego i Kozakowskiego. Podczas tych doświadczeń przekonano się, że bezkarnie można obniżyć znacznie dawkę wapna. Mimo tak małych ilości stosowanego wapna, redo mogłoby odegrać swoją rolę, gdyby dawało takie rezultaty, jak w cukrowniach „Gucin“ i „Zbiersk“. Cukrownia „Gucin“ pierwszą połowę kampanii przeszła z dawką wapna 0,7%, pod koniec kampanii podwyższyła do 1%. Cukrownia „Zbiersk“ pracowała z 1,2% wapna. Czy te zjawiska da-

	Stopni Brix'a	Cukru	Spółczynnik czystości	Azot białkowy	Azot białkowy na 100 cz. cukru	Pentozany	Pentozany w 100 cz. cukru	Alkaliczność lub kwasowość	Wytrącono podczas saturacyi azotu z soku dyfuzyjnego %	To samo na 100 cz. cukru	Wytrącono podczas saturacyi % pentoz.	To samo na 100 cz. cukru
I. Pracowano bez redo												
Sok dyfuzyjny. . . .	17,2	14,84	86,3	0,017	0,115	0,2226	1,50	— 14 cm^3 $^1/_{10}$ KOH	—	—	—	—
„ saturowany I . .	14,9	13,29	89,2	0,0048	0,036	0,0814	0,612	+ 0,110	71,77	68,7	63,43	59,20
„ „ II . .	23,85	20,97	87,9	—	—	0,063	0,301	+ 0,05	—	—	71,60	79,90
„ „ III . .	20,05	18,16	90,5	—	—	0,2201	1,212	+ 0,01	—	—	—	—
II. Pracowano z 0,027% redo												
Sok dyfuzyjny . . .	14,97	13,48	90,05	0,0177	0,131	0,1213	0,899	— 12 cm^3 $^1/_{10}$ KOH	—	—	—	—
„ saturowany I . .	14,4	13,21	91,7	0,0025	0,019	0,0869	0,65	+ 0,092	86,0	85,5	28,36	26,80
„ „ II . .	18,5	16,94	91,6	0,0062	0,037	0,0062	0,037	+ 0,042	—	—	—	—
III. Pracowano z 0,027% redo												
Sok dyfuzyjny . . .	16,02	14,01	87,04	0,0159	0,113	0,1713	1,224	— 12 cm^3 $^1/_{10}$ KOH	—	—	—	—
„ saturowany I . .	14,27	13,05	91,4	—	—	0,0816	0,625	+ 0,123	—	—	52,4	48,94
„ „ II . .	25,6	22,7	88,7	—	—	0,0793	0,349	+ 0,05	—	—	53,76	71,48
„ „ III . .	28,55	25,1	89,7	—	—	0,3056	1,070	+ 0,01	—	—	—	—
IV. Pracowano bez redo												
Sok dyfuzyjny . . .	16,7	14,61	87,5	0,0181	0,124	0,1055	0,722	— 16 cm^3 $^1/_{10}$ KOH	—	—	—	—
„ saturowany I . .	14,5	12,93	89,2	0,0061	0,047	0,0487	0,376	+ 0,11	66,3	63,0	53,84	47,92
„ „ II . .	26,7	23,75	88,95	—	—	0,170	0,720	+ 0,04	—	—	—	—
„ „ III . .	28,3	24,98	88,27	—	—	0,155	0,622	+ 0,01	—	—	—	—
V. Pracowano z 0,054% redo												
Sok dyfuzyjny . . .	16,95	15,27	90,09	0,0168	0,110	0,1008	0,66	—	—	—	—	—
„ saturowany I . .	14,9	13,55	90,9	0,0076	0,056	0,0581	0,428	+ 0,123	54,8	49,9	42,3	—
„ „ II . .	20,2	18,62	92,1	—	—	0,1306	0,701	+ 0,044	—	—	—	—
„ „ III . .	23,4	21,42	91,6	—	—	0,1343	0,627	+ 0,016	—	—	—	—
VI. Pracowano z 0,054% redo												
Sok dyfuzyjny . . .	15,6	13,8	88,5	0,0109	0,079	0,0786	0,568	— 12,4	—	—	—	—
„ saturowany I . .	13,3	11,89	88,7	0,0011	0,009	0,0098	0,082	+ 0,12	89,9	88,6	87,53	85,56
„ „ II . .	22,5	20,6	89,1	—	—	—	—	+ 0,04	—	—	—	—
„ „ III . .	20,1	18,46	91,8	—	—	—	—	+ 0,016	—	—	—	—

Analizy błot, otrzymanych przy powyższych doświadczeniach.

Błoto do doświadczenia	Ilość dodanego redo w *g*	Dawka wapna	Saturacya	Ilość CaO	N w 100 cz. suchego błota	N na 100 cz. CaO	Pentozanów w 100 cz. suchego błota	Pentozanów na 100 cz. CaO
Błoto do I doświadczenia	nic	1,9	I	48,16	0,4013	0,833	0,3899	0,809
„ „ II „	80	1.5	I	40,16	0,4148	1,04	0,5699	1,41
„ „ II. „	80	0,5	II	51,04	0,1465	0,287	0,4433	0.868
„ „ III „	80	2,6	I	47,32	0,3224	0,684	1,293	2,74
„ „ IV „	nic	2,6	I	44,92	0,3285	0,731	0,5233	1,165
„ „ IV „	nic	1,5	I	42,44	0,4493	1,058	0,1599	0,376
„ „ V „	160	2,6	I	46,56	0,3429	0,736	0,5799	1,24
„ „ V „	160	2,6	I	46,96	0,3817	0,813	0,4766	1,015
„ „ V „	160	0,5	II	51,96	0,1353	0,260	0,0866	0,166
„ „ V „	160	0,5	II	53,28	0,1353	0,254	0,0067	0,012
„ „ VI „	160	1,5	I	40,76	0,411	1,00	0,6699	1,64

dzą się uogólniać, będzie przedmiotem poniższych wierszy. Jak się wyżej rzekło, w cukrowni „Trawniki“ rozpoczęto dawać redo do soku dyfuzyjnego w dniu 10 listopada. Przed przystąpieniem do prób skonstatowano, że wapna dodawano tam 2,6% na I-ą saturacyę i 0,5% na II-ą saturacyę. Dawka wapna była zawsze dokładna, a w czasie odbywających się doświadczeń specyalnie na tę stacyę zwracano uwagę w ten sposób, że kilkanaście razy dziennie sprawdzano gęstość mleka i t. d. Przy powyższej dawce soki były jasne, cedziły się na błotniarkach bardzo dobrze i łatwo. Ciśnienie na błotniarkach nie przewyższało 2-ch atmosfer. Analizy soków i produktów podane są na str. 437 i 438.

W dniu 10 listopada dodawano na 1 miernik 80 *g* redo, co wypadało na 100 cz. cukru 0,027%.

Jednocześnie w defekacyi obniżono dawkę wapna do 2%. W tych warunkach pracowano 2 zmiany. Filtracya szła gładko, błoto miało wygląd normalny, filtracya szła jednakowo, jak przy dawce wapna 2,6%. Soki w wyglądzie zewnętrznym nie różniły się wcale od soków, otrzymywanych przy dawnym sposobie.

W dniu następnym spróbowano obniżyć dawkę wapna do 1,5%, stosując redo, jak poprzednio, w ilości 80 *g* na miernik. Sok otrzymywano koloru burego i jakkolwiek analiza soku dawała dobre rezultaty, kolor jednak nie obiecywał ładnego cukru. Filtracya na błotniarkach szła z początku dobrze, lecz w miarę napełniania się błotniarek wzrastało ciśnienie do 4-ch atmosfer. W obawie wstrzymania roboty na błotniarkach musieliśmy błotniarki rozebrać i dawkę wapna 1,5% uznać za niewystarczającą. Przy tej robocie błoto otrzymano ciemniejsze i grubość plastrów błota była o 1,5 *cm* cieńsza od normalnych. Z tą dawką pracowa-

liśmy na 4-ch saturatorach, poczem podwyższono dawkę wapna do 2%₀ i znów robota poszła gładko i równo. Następnie pracowano bez dodawania redo, a to w celu przekonania się, czy dawka wapna 2% będzie wystarczająca dla tychże soków nieredozowanych. Rezultaty fabrykacyjne były te same, jak przy stosowaniu redo. Okazało się, że przy 2%-wej dawce wapna bez reda otrzymywano również ładne soki, cedzenie było również dobre. Próbowaliśmy następnie obniżyć do 1,5%, ale rychło musieliśmy powrócić do dawki 2%-wej, gdyż ciśnienie na błotniarkach niepomiernie wzrastało już po IV-tym saturatorze.

Dawka 0,054% reda na 100 cukru. Dotychczasowe rezultaty naszych doświadczeń nie dały korzystnych rezultatów działania redo. Mogliśmy obniżyć dawkę wapna przy redzie do 2%, ale i bez reda z tą samą dawką mogliśmy pracować z jednakowym skutkiem. Przypuszczaliśmy, że rezultaty te otrzymano wskutek stosowania niedostatecznej ilości reda. Dla przekonania się o tem podnieśliśmy dawkę reda do 160 *g* na miernik, czyli na 0,054 *g* na 100 cz. cukru, a obniżyliśmy dawkę wapna do 1,5%. Lecz już przy schodzeniu drugiego kotła saturacyjnego zauważono trudne cedzenie na błotniarkach. Musieliśmy więc wrócić do dawki 2%-wej i z tą już pracowano do końca.

Z powyższych doświadczeń przekonaliśmy się, że przy materyale przerobowym w cukrowni „Trawniki“ redo, dodawane do soku dyfuzyjnego, nie obniża dawki wapna, że obniżenie, jakie pod wpływem działania reda uskuteczniliśmy, udało się utrzymać nadal bez dawki reda.

Doświadczenia w cukrowni „Łanięta“. W ubiegłej kampanii mieliśmy sposobność robić doświadczenia podobne w cukrowni „Łanięta“, dokąd zaproszeni zostaliśmy przez dyrektorów pp. St. Grzybowskiego i J. Dębickiego, za co na tem miejscu składamy im podziękowanie.

Cukrownia „Łanięta“ w ubiegłej kampanii po uregulowaniu roboty po wielkim remoncie pracowała z 2% wapna. Usiłowaliśmy dawkę obniżyć do 1%.

Podobnie jak w cukrowni „Trawniki“, przechowywanie reda nie pozostawiało nic do życzenia. Oznaczenie siły odbarwiającej reda przed rozpoczęciem doświadczeń dało liczbę 25 cm^3 roztworu indyga na 0,05 *g* reda, przy końcu doświadczeń znaleziono 25,3 cm^3 indyga na takąż ilość reda. Kwasowość 50 cm^3 reda wynosiła 0,1 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH.

Doświadczenia wykonywano w drugiej połowie grudnia, a więc już w końcu kampanii, materyał też przerobowy już był cokolwiek gorszy. Rozpoczęto dodawać redo do miernika, mieszczącego w sobie 1900 *l* soku w ilości 97 *g* na miernik, czyli 0,03% na 100 Bx'a. Jednocześnie do miernika wlewano 2 *l* mleka wapiennego o gęstości 20° Bé.

Na defekacyi obniżono dawkę wapna do 1,2%, przytem zwracano uwagę na dokładność roboty na tych stacyach. Początkowy przebieg roboty pozostawiał wiele do życzenia. Błoto było wprawdzie suche i kruche, lecz bardzo cienkie. Okazało się jednak, że przyczyną były niedokładności na saturacyi i za rzadkie mleko wapienne (zmiana robotników). Po usunięciu nieprawidłowości robota poszła gładko, błotniarki funkcyonowały należycie, błoto pogrubiało o $^1/_2$ *cm*. Wo-

bec tego stanu rzeczy zmniejszono dawkę wapna do 1% przy jednakowej dawce reda na dyfuzyi. Z tą dawką jednak fabryka szła 1 godzinę. Błoto stawało się coraz bardziej maziste. Należało więc wstrzymać błotniarki i zmieniać serwety. Podwyższono więc dawkę wapna do 1,8%, a kiedy robota unormowała się, obniżono znów do 1,2%. Lecz tu widzieliśmy wyraźnie, że staliśmy na granicy wielkości dawki wapna. Małe uchybienie w robocie, cokolwiek inny materyał przerobowy już powodowały zaburzenia na błotniarkach. Ten stan rzeczy zmusił nas do podwyższenia dawki wapna do 1,5% i z tą dawką wapna pracowano do chwili wyczerpania się reda. Po wyczerpaniu się reda pracowano nadal z 1,5% wapna i rezultaty otrzymywano zupełnie zadawalająco, jak poprzednio. Komunikowano mi, że były robione próby z 1,2% wapna bez dawki reda i rezultaty otrzymano również dobre. Nie przedłużano jednak tych prób w obawie stagnacyi fabrycznej.

Z powyższych doświadczeń wynika, że redo nie oddziaływa na soki w ten sposób, aby można było zmniejszać dawkę wapna.

Reasumując powyższe, możemy streścić nasze wyniki w następujących wnioskach:

1) Podsiarczyny działają na związki pektynowe, oznaczane metodą Tollensa, w ten sposób, że dają więcej pentozanów w błocie. Podczas zimnej defekacyi podsiarczyny na związki pektynowe nie działają.

2) Związki pektynowe w sokach dyfuzyjnych znajdują się w zmiennych ilościach, pomimo jednolitego materyału.

3) Podsiarczyny na związki azotowe soków dyfuzyjnych nie działają.

4) Podsiarczyny, dodane do soku dyfuzyjnego, nie dają możności zmniejszania dawki wapna na defekacyi.

Dwie trudno gotujące się cukrzyce.

Podał **Dr. L. Nowakowski.**

W Centralnem Laboratoryum Cukrowniczem mieliśmy możność analizowania kilku cukrzyc trudno się gotujących. Z tych przytaczam poniżej dwie, jako najbardziej charakterystyczne, wykazują one bowiem dosadnie dwie zupełnie odmienne przyczyny utrudnionego gotowania.

Cukrzyca A pochodziła z r. 1905. W tym czasie podczas wegetacyi buraka panowała susza i w wielu cukrowniach narzekano na utrudnione gotowanie. W cukrowni tej soki od początku kampanii gotowały się trudno. Lecz jaskrawiej wystąpiło uciążliwe gotowanie po 15 listopada, t. j. z chwilą odwilży po 10-stopniowym mrozie. Około 20 listopada trudności wystąpiły w całej pełni i warsztat zaczął się zalewać. Trudności wyraziły się w długiem gotowaniu, w niemożliwości otrzymania jednolitego kryształu i dobrej cukrzycy. Spuszczano cukrzycę rzadko w temperaturze 69, próżni 59.

Cukrzyca B pochodziła z cukrowni świeżo zbudowanej, która pracowała jeszcze w początkach lutego 1909 r. W tym czasie panowały częste odwilże, burak wystawiony był na kilkakrotne mrozy i odwilże, przychodził też do przerobu w stanie mocno nadgniłym. Gotowanie w wyparce było dobre, w warniku natomiast było bardzo utrudnione. Niepodobna było utrzymać należytej próżni i temperatury, musiano więc spuszczać cukrzycę na rzadko i zadawalać się bardzo małym wydatkiem cukru z cukrzycy (poniżej 40%).

Analiza cukrzyc tych dała wyniki podane na str. 494.

Z analiz tych widać dużą różnicę w składzie chemicznym obydwóch cukrzyc. Przedewszystkiem uderza niepomiernie duża ilość związków pektynowych w cukrzycy A i niepomiernie duża ilość soli wapiennych w cukrzycy B. Jak wiadomo, związki pektynowe, rozpuszczalne w sokach, mogą znajdować się w postaci arabinozy albo w postaci kwasu arabinowego. Sól wapniowa tego kwasu jest w sokach rozpuszczalna. Jeżeli przyjmiemy ciężar cząsteczkowy ze wzoru

	Cukrzyca A		Cukrzyca B	
	w 100 cz. cukrzycy	na 100 Bx'a cukrzycy	w 100 cz. cukrzycy	na 100 Bx'a cukrzycy
Brix	82,4	—	90,73	—
Polaryzacya	76,7	—	78,4	—
Czystość	93,08	—	86,41	—
Alkaliczność	0,0504	0,0612	0,031	0,054
CaO związane	0,2591	0,2898	0,739	0,815
„ ogólne	0,3095	0,3510	**0,77**	**0,849**
Azot ogólny	0,3456	0,4190	0,27	0,297
„ białkowy	0,0021	0,0025		
„ propeptonowy . . .	0,0028	0,0034	0,014	0,015
„ peptonowy	0,0035	0,0042		
„ amoniakalny . . .	0,0056	0,0068	nic	nic
„ aminowy	0,0021	0,0025	—	—
„ aminoamidowy razem	0,0248	0,0301	0,047	0,053
„ proteinowy	0,0084	0,0101	—	—
„ saletrzany	—	—	0,12	0,132
Reszta azotu	0,3047	0,37	0,09	—
Pentozanów	**1,1205**	**1,360**	0,16	0,176
Popiołów	2,04	2,47	2,17	2,99
Stosunek popiołów do azotu	5,9 : 1	5,9 : 1	8,04 : 1	8,04 : 1
Cukru podług Clergeta . .	—	—	76,73	—
Rafinozy	—	—	1,42	—
Tlenku glinu i żelaza . .	—	—	0,1344	0,148
„ magnezu	—	—	0,041	0,0456
„ potasu	—	—	0,494	0,544

Scheiblera $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$, to 1,1205% pentozanów w postaci kwasu arabinowego jest w stanie związać 0,367% wapna. Ponieważ znaleźliśmy 0,3095% wapna,

więc wszystko wapno zostało związane z pektynowymi związkami. Ponieważ rola związków pektynowych względem gotowania jest znana, musimy przypuścić, że utrudnione gotowanie powodowały tu związki pektynowe.

W cukrzycy B związków pektynowych znajdujemy mało, zaledwie 0,16% i azotu również niewiele 0,27%, natomiast znajdujemy olbrzymie ilości wapna 0,77%, które związane zostało z nieznanymi bliżej organatami. Można przypuszczać, że tu przyczyną utrudnionego gotowania były właśnie sole wapniowe. Mając na uwadze, że przewodnictwo ciepła soli wapniowych jest małe, oznacza się ono liczbą 18, sole więc te mogą oddziaływać na gotowanie w ten sposób, że oblepiają rury ogrzewalne i nie przewodzą dostatecznej ilości ciepła dla odparowania. Oprócz tego może oddziaływać na gotowanie ich charakter kleisty.

Z powyższego rozważania widzimy, że utrudnione gotowanie może być powodowane kilkoma przyczynami. Przytoczone powyżej analizy przekonywają nas o tem wymownie.

DZIAŁ ANALITYCZNY.

Analiz ogółem wykonano 286, dokonawszy w nich 1467 oznaczeń.

Z liczby tej wykonano:

Analiz cukrowniczych	31,	dokonawszy w nich	173 oznaczeń
„ węgla	99	„ „	499 „
„ antracytu	1	„ „	5 „
„ koksu	2	„ „	8 „
„ torfu	10	„ „	45 „
„ wody	10	„ „	74 „
„ sztucznych nawozów	18	„ „	43 „
„ ziemi	8	„ „	52 „
„ smarów	43	„ „	215 „
„ cukierki	13	„ „	93 „
„ minii	3	„ „	13 „
„ biel ołowiana	1	„ „	3 „
„ ultramaryn	2	„ „	28 „
„ wapniaków	3	„ „	14 „
„ pasze	4	„ „	20 „
„ osady kotłowe	5	„ „	47 „
„ różne	12	„ „	63 „
Sprawdzono cukrowniczy Bx's	21	„ „	72 „

Analizy cukrownicze. W dziale tym analizowano:

Melasów	11,	oznaczeń dokonano	45
Mączek cukrowych	11,	„ „	54
Buraków	3,	„ „	7
Soków gęstych	2,	„ „	10
Cukrzyc I	2,	„ „	29
Wysłodzin	1,	„ „	17
Błot saturacyjnych	1,	„ „	11

Wywar melasowy, pochodzący z gorzelni melasowej, analizowany na jej zlecenie, posiadał następujący skład chemiczny:

Ciężar właściwy	1,0330%
Popiołów.	2,14%
Węglanu potasu	nie znaleziono
Siarczanu potasu (K_2SO_4) . . .	0,591%
Soli potasowych (K_2O)	0,912%
„ sodowych (Na_2O)	0,136%
Kwasowość (SO_3).	0,286%.

Z powyższego widać, że wywar ten jest znakomitym materyałem dla otrzymywania potażu lub soli potasowych skoncentrowanych.

Analizy materyałów opałowych umieszczone są na str. 17 niniejszego sprawozdania.

Analizy pasz.

	Białka	Tłuszczu surowego	Ciał wytrawianych wodą	Mineralnych	Wody
Makuch słonecznikowy. . .	37,12	8,68	27,7	2,29	—
Makuch z orzecha ziemnego .	40,81	10,57	—	5,54	9,71
Makuch słonecznikowy . .	32,93	11,16	—	7,42	3,74
Makuch konopny	28,31	10,79	—	7,86	12,51

Osady w aparatach.

Osad z komór parowych w wyparce.

Wody . .	2,78	Smarów	65,82%
Popiołów .	25,78	Ciał organicznych (przeważnie z włókien roślinnych)	5,65%

Jak widać, osad ten powstał ze smaru, który dostawał się wraz z parą powrotną do komór parowych.

Rdza z kotłów, uległych korozyi:

Popiołów . .	97,94%	Ekstrakt benzolowy (smarów)	2,19%
Siarki. . . .	0,54%	Cukru	nie znaleziono

Osady kotłowe z rurek kotłów Fairberna:

Ciężar właściwy	1,66	1,31	1,0564
Ekstrakt benzolowy (smaru)	3,39	10,10	74 63
Kwasów mineralnych . .	nie znal.	nie znal.	nie znal.
Kwasowość organiczna . .	0,058	0,26	0,124
Punkt zapłonienia. . . .	powyżej 360°	powyżej 360°	232° C.
Popiołów	41,50	13,22	14,13
Substancyi stałych:			
Tlenku żelazowego (FeO) .	21,08	45,09	30,22
„ wapnia (CaO) . .	51,21	14,68	39,65
„ magnezu (MgO). .	23,68	8,38	7,53
Miedzi		znaczne ilości	

Dwa osady powyższe powstały z wody, smarów i cukru. Osad trzeci powstał najwidoczniej pod wpływem smarów, które z wodą skroploną z pary powrotnej przedostawały się do kotłów.

Osad z cylindra pompy gazowej:

Smaru nierozłożonego	10,26%
Popiołów	4,64%
W popiołach: SiO_2.	2,75
Fe_2O_3	81,20

Cylinder smarowany był smarem, zawierającym 2,24% żywicy, 178° punkt zapłonienia, ciężarze właściwym 0,8974. Poza tem smar przedstawiał normalne własności. Przyczyną powstania osadu było w smarze, a mianowicie: punkt zapłonienia był za nizki, obecność zaś żywicy w każdym razie sprzyjała powstaniu tego objawu.

Osad w zbiorniku po ogrzewaczach III saturacyi:

Wody ogólnej . . . 69,47%

W 100 cz. substancyi suchej:

Popiołów	18,09	Azotu	nie znal.
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$. . .	3,28	Związków pektynowych .	0,19
CO_2	3,70	CaO	9,44
SO_3	—	Cukru	—

Kwasu cytrynowego nie znaleziono.

Analizy minii. W roku sprawozdawczym analizowano 3 próbki minii, które poniżej podajemy:

	I	II	III
Nierozpuszczalnych w HNO_3 . .	0,46	63,52	0,19
PbO_2	35,97	32,64	29,9
PbO	63,47	nie znal.	57,37
$BaSO_4$	nie znal.	znaleziono	nie znal.
Ołów	wykryto	nie znal.	znal.
Barwnik	nie znal.	znalez.	nie znal.

Z wykonanych analiz okazało się, że dwie zaliczyć należy do rzędu pierwszego gatunku. Analiza druga wykazała, że produkt ten nie zasługuje na miano minii. Jest to glina zabarwiona barwnikiem sztucznym, obciążona siarczanem baru i żadnych wiążących własności nie wykazuje. Analiza ta wymownie przekonywa nas o konieczności analizowania tego produktu. Przypomnieć tu należy, że w pracy: „Nasze minie i biele ołowiane" (Gaz. Cukr. tom 28, str. 101) wykazaliśmy, jakie pod tym względem są nadużycia w handlu tym produktem. Widzimy jednak, że w dalszym ciągu te nadużycia istnieją. Od cukrowników naszych zależy możność przywrócenia normalnych stosunków.

Analizy smarów. Zgodnie z przyjętym przez nas zwyczajem zestawiamy ważniejsze pełne analizy smarów, które analizowane były u nas w roku sprawozdawczym. Analizy te wykonywane były dla naszych cukrowni, a tylko niektóre dla innych fabryk (por. tabl. na str. 43).

№ porządkowy	Nazwa smaru	Ciężar właściwy	Punkt zapłonienia	Punkt zapalności	Smarność	Kwasy mineralne	Kwasowość	Popioły	Żywice
1	Oleonafta . . .	0,9049	192	243	—	nic	0,029	0,09	—
2	„	0,9063	196	240	—	„	0,058	nic	—
3	„	0,9060	196	250	6,50 (50° C.)	„	0,014	0,012	—
4	„	0,8880	142	182	1,95 (50° C.)	„	0,118	nic	—
5	„	0,904	196	245	6,69 (50° C.)	„	0,01	„	—
6	„	0,908	214	265	9,02 (50° C.)	„	0,006	0,022	—
7	„	0,9058	212	260	7,34 (50° C.)	„	0,006	0,013	—
8	„	0,9038	202	255	7,28 (50° C.)	„	0,0048	0,008	—
9	„	0,9064	205	237	7,09 (50° C.)	„	0,024	0,017	—
10	„	0,9029	207	232	5,71 (50° C.)	„	0,024	0,005	—
11	„	0,9065	207	238	5,66 (50° C.)	„	0,028	0,046	—
12	Lubrowaluina . .	0,9240	210	254	3,02 (100° C.)	„	0,0062	0,095	—
13	Walcoolina . . .	0,923	303°	∾ 360	6,06 (100° C.)	„	0,009	0,267	0,21
14	„	0,914	269	336	2,70 (100° C.)	„	0,019	0,0326	2,64
15	„	0,9005	319	∾ 360	3,86 (100° C.)	„	0,0072	0,039	—
16	„	0,9112	309	∾ 360	6,08 (100° C.)	„	0,004	0,055	—
17	„	0,9210	239	304	3,21 (100° C.)	„	0,027	0,086	—
18	Lubrowalwina . .	0,9121	237	288	4,90 (100° C.)	„	0,088	0,098	—
19	Olej cylindrowy .	0,9056	206	237	8,15 (100° C.)	„	0,016	0,035	—
20	Wiskozyna . . .	0,9006	301	347	8,39 (100° C.)	„	0,028	0,09	—
21	Olej cylindrowy .	0,8983	282	335	—	„	0,018	0,077	—
22	Smar do dynamo .	0,8986	181	212	3,68 (50° C.)	„	0,012	0,005	0,68
23	„ „ „	0,9042	189	217	3,68 (50° C.)	„	0,16	0,015	3,23
24	Viscolite	0,8725	194	222	4,56 (50° C.)	„	0,012	0,015	—
25	Smar do pompy gaz.	0,8974	178	203	3,20 (50° C.)	„	0,028	0,067	2,24
26	Sebonafta . . .	0,9005	196	230	6,32 (50° C.)	„	0,02	0,111	—
27	Waselina techn. .	0,8982	196	236	5,75 (50° C.)	„	0,02	0,25	—
28	Olej rycynowy. .	0,9397	286	312	2,41 (100° C.)	„	0,206	0,034	—
29	Smar roślinny . .	0,9246	306	345	—	„	0,24	nic	—

Z analiz tych widać, jak niezbędną i jak celową jest analiza używanego smaru. Widzimy, że oleonafty są w handlu różnego gatunku, jakkolwiek zewnętrznie nie różnią się wcale. Punkty zapłonienia oraz liczby, wyrażające smarność, są w nich zmienne, a różnice niekiedy są rażące, co widać przy oleonafcie № 4. Taki smar do użytku cukrowniczego jest bezwątpienia szkodliwym.

Jeszcze bardziej rażącemi widoczne są te różnice przy smarach ciemnych, przeznaczonych do smarowania najbardziej czułych części maszyn, mianowicie

cylindrów. I tu widzimy, jak za drogie pieniądze cukrownie otrzymują liche towary.

Po skończonej kampanii stale jest kilka wypadków, że smar dostał się do kotłów, albo do komór ogrzewających aparatów wyparnych lub też tworzył osady w cylindrach maszyn parowych lub pomp gazowych.

W celu zapobieżenia złemu, jest przedewszystkiem analiza smarów. Ale na tem nie koniec. Analiza daje pierwszy pogląd na smar z punktu widzenia chemicznego i niewszechstronnie fizycznego. Dalsze obserwacye winne być czynione w fabryce. W wypadkach grzania się, w wypadkach zbyt szybkiego przelewania się smaru, lub innych, smar winien być odrazu zmienionym.

Niestety, nie wszystkie cukrownie zwracają należytą uwagę na ten ważny pomocniczy materjał. Dopiero post factum, gdy w fabryce zajdzie wypadek ze smarami, wtedy dopiero zwracają się do nas z zapotrzebowaniem. A przecież smary analizujemy bezpłatnie.

Analizy różne. W dziale tym umieszczono szereg nadsyłanych prób do analizy, nie mających bezpośredniej styczności z cukrownictwem. W dziale tym analizowaliśmy kwas solny, glinki, wodzian strontu, sadze, smołę drzewną i inne.

Tu podkreślić należy ważność analizowania kwasu solnego, używanego do odżywiania węgla kostnego, używanego w naszych rafineryach. W jednej też cukrowni był wypadek używania kwasu solnego, który zawierał w sobie 0,167% bezwodnika kwasu arsenawego. Fakt ten, pomijając względy hygieniczne, świadczy o bardzo niestarannem przygotowaniu kwasu. Analizy powyższych kwasów są następujące:

Ciężar właściwy	1,1702	1,1589
Chlorowodoru HCl.	31,9%	29,25
Bezwodnika kw. siarczanego SO_6 . .	0,189%	0,138
„ „ siarkawego SO_2 . . .	0,0007%	nie da się oznaczyć
„ „ arsenawego As_2O_3 . .	nie znal.	0,167%
„ „ siarkawego na 100 HCl	0,59	0,47

Dopuszczalna granica kwasu siarczanego na 100 HCl wynosi 0,25%.

Dział ekspertyz.

W roku sprawozdawczym wykonano kilka prac większych na zlecenie osób prywatnych. Prace te są własnością rzeczonych firm, do opublikowania się nie nadają i z obowiązku sprawozdawczego treść ich poniżej podaję.

Dla firmy Luxemburg w Warszawie wykonano studya nad stosowaniem barytu, jako pomocniczego środka do defekacyi soków oraz oczyszczenia odcieków ciemnych. Pracę powyższą wykonaliśmy w Laboratoryum w Warszawie, oraz przeprowadziliśmy doświadczenia techniczne w cukrowni Michałów.

Dla rafineryi „Żytyń“ przeprowadziliśmy doświadczenia nad sokami, pochodzącymi z odcukrzonego melasu, mającymi na celu zastosowanie nowożytnych środków oczyszczających.

Klienci Laboratoryum.

W roku sprawozdawczym z usług Laboratoryum Cukrowniczego korzystały następujące firmy:

Cukrownie: Mała Wieś, Chełmica, Gucin, Sanniki, Leśmierz, Ostrowite, Dobre, Brześć Kujawski, Czersk, Iljińce, Rejowiec, Warszawskie Towarzystwo Fabryk Cukru, Poturzyn, Szpanów, Garbów, Sójki, Łukowe, Łyszkowice, Rytwiany, Strzyżów, Asziche, Młodzieszyn, Strzelce, Jezierna, Zakrzówek, Łanięta, Model, Żytyń, Pohrebyszcze, Częstocice, Michałów.

Firmy handlowe: W. Wroński w Warszawie, Kraushaar, Lewkowicz, Zabokrzecki i S-ką, Leopold Tennenbaum, Jeżewski i S-ka, Cz. Jędrzejewicz, Haberman, J. Herling w Kielcach, Berent i Plewiński, Towarzystwo Przedsiębiorstw Elektrycznych, Seftman i Gurtzman w Warszawie, Datyner, Morensztejn.

Instytucye społeczne: Stowarzyszenie Pracowników Gorzelniczych, Wydział Kotłów i Motorów, Związek Zawodowy Cukrowni Królestwa Polskiego, Elektrownia Tramwajów Miejskich, Elektrownia w Radomiu, Stacya Doświadczalna w Kutnie, Pracownia Muzealna Chemiczna, Syndykat Rolniczy, D. Goldsobel i Harabaszewski.

Fabryki: Fabryka kwasu węglowego w Warszawie, Fabryka węgli do lamp łukowych „Lumen“ w Lublinie, Warszawskie Towarzystwo Kopalń Węgla, Fabryka Smarów Ł. J. Borkowski w Dąbrowie Górniczej, Steinhagen, Wehr i S-ka, Tow. Akc. „Praga“, Cementownia „Łazy“, Rektyfikacya Lubelska.

Oprócz tych pewna ilość osób prywatnych.

Pracownicy Laboratoryum.

Personel stały Laboratoryum składał się z kierownika d-ra L. Nowakowskiego, asystenta pierwszego J. Muszyńskiego i asystenta drugiego p. K. Juszczakowskiego, a po wyjściu takowego, p. Eugeniusza Lenartowicza.

Oprócz tych pracowało kilku chemików, którzy zaznajamiali się z metodami analiz produktów cukrowniczych oraz z metodami analizy chemiczno-technicznej lub też wykonywali samodzielnie powierzone analizy.

Do takich należeli:

Wiktor Wulert	pracował	8	mies.
Grabowski, absolwent szkoły technicznej Wawelberga i Rotwanda	„	2	„
Ciecierski „ „ „ „ „	„	1	„
St. Bagieński, kandydat nauk przyrodniczych	„	1	„
Inżynier Emme	„	3	„
„ Łazowski	„	3	„
Adam Pleszczyński	„	6	„
Guranowski	„	1	„
Brzeziński	„	1	„
St. Karny, student charkowskiego Instytutu Technologicznego	„	1	„
Inż. Porzeziński	„	1	„
Ignacy Chrzanowski, chemik	„	2	„